

ジアミン誘導体系及びホスフィンオキシド誘導体系  
キャリア輸送材料の開発と有機電界発光素子への応用

2007 年 3 月

後 藤 康 之

1. はじめに	・・・	1
1.1. 有機 EL 素子について	・・・	1
1.2. 有機 EL 素子の発光原理	・・・	3
1.3. 有機 EL 素子の発光効率	・・・	5
1.4. 有機 EL 素子におけるキャリア移動過程と発光	・・・	7
1.5. 作成方法の違いによる有機 EL 素子としての工業的価値	・・・	9
1.6. 本研究の目的	・・・	12
1.7. 参考文献	・・・	15
2. ジアミン誘導体系のキャリア移動度評価と高ホール移動度材料の開発	・・・	16
2.1. Time of Flight 法によるキャリア移動度の評価	・・・	16
2.2. キャリア移動の Disorder model による解析	・・・	18
2.3. モデル分子形状によるキャリア移動度への影響と Disorder model による解析	・・・	21
2.3.1. トリフェニルジアミン誘導体及びフルオレン誘導体を基本骨格とするモデル分子の設計及び Disorder の影響	・・・	21
2.3.2. トリフェニルジアミン誘導体及びフルオレン誘導体を基本骨格とするモデル分子の Time-of-flight 法によるキャリア移動度評価	・・・	22
2.3.3. 分子内回転自由度の違いによるキャリア移動度への影響	・・・	33
2.3.4. 薄膜中の分子間距離の違いによるキャリア移動度への影響	・・・	36
2.3.5. Disorder model によるジアミン誘導体のキャリア移動度解析と分子設計指針の検討	・・・	38
2.4. まとめ	・・・	39
2.5. 今後の研究課題と展望	・・・	40
2.6. 参考文献	・・・	41

3. ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料の開発と有機電界発光素子への応用	・・・	42
3.1. n 型有機半導体基本骨格の探索	・・・	42
3.1.1. モデル分子を用いた電子移動度の Time-of-Flight 法による評価	・・・	44
3.1.2. モデル分子を用いたホール移動度の Time-of-Flight 法による評価	・・・	45
3.1.3. 複素五員環モデル分子のキャリア移動度測定結果と高電子移動度を持つユニボラー基本骨格の探索	・・・	46
3.2. n 型有機半導体としてのホスフィンオキシド誘導体の開発	・・・	47
3.2.1. ホスフィンオキシド誘導体の合成	・・・	48
3.2.2. ホスフィンオキシド誘導体の光学的特性と電子状態の把握	・・・	59
3.3. 高効率全湿式有機 EL 素子の開発	・・・	70
3.3.1. 全湿式作成方式による高効率緑色発光有機 EL 素子の開発	・・・	71
3.3.2. 全湿式作成方式による高効率青色発光有機 EL 素子の開発	・・・	88
3.3.3. 全湿式作成方式による赤色発光有機 EL 素子の開発	・・・	93
3.4. まとめ	・・・	98
3.5. 今後の研究課題と展望	・・・	99
3.6. 参考文献	・・・	100
4. まとめ	・・・	101
5. 謝辞	・・・	103

## 1. はじめに

### 1.1. 有機 EL 素子について

有機電界発光素子（有機 EL）とは、有機物の超薄膜を電極で挟み、これに電流を流すことによって発光する現象であり、将来の薄型ディスプレイや面発光照明としての開発が盛んに行われている。また、近年ではデジタルカメラ用の小型フルカラーディスプレイ、携帯電話や携帯型ミュージックプレイヤーのディスプレイ画面としてモノクロディスプレイが実用化されている。（図 1.1）



図 1.1 携帯型ミュージックプレイヤーに搭載された有機 EL ディスプレイ

有機ELは1960年代にMehlら[1]とPopeら[2]によって芳香族炭化水素化合物単結晶を電極で挟み、直流電圧を印加する事により発光させる試みから始まる。この後、コダックのTangらによって複数の有機物層を持つ有機ELが開発された。彼らは、ホール輸送層としてトリフェニルアミン誘導体、発光層兼電子輸送層としてトリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq<sub>3</sub>）を用い、この2層型の有機EL素子の開発によって大きく発光効率が改善され、数Vの駆動電圧で1000cd/m<sup>2</sup>以上の発光を取り出すことに成功している[3]。さらには安達らによりホールと電子の輸送と発光の機能を分けたダブルヘテロ構造の有機ELが開発され[4]、これらの素子構造が現在の有機EL素子構造設計の基礎として現在も活用されている。但し、当時は蛍光性材料を発光材料として用いていたため、一重項励起子からの発光のみしか活用しておらず、外部量子効率の理論限界は5%程度にとどまっていた[5]。この後、従来は熱として失活していた三重項励起子からの発光を

活用する蛍光性材料を発光材料として用いた有機EL素子が1999年にBaldoらにより試作され[6]、その後には外部量子効率も20%程度まで改善された素子の試作がなされている[7]。

一方、有機ELを製造する方法としては、大きく分けて、真空中で抵抗加熱等により有機物を昇華させ、基板に薄膜を形成する乾式法と、導電性ポリマーを有機溶媒に溶解させ、スピンコート法やインクジェット法などを用いて基板上に薄膜を形成する湿式法の2種類がある。乾式法では、パイオニアが車載用情報表示装置としてモノクロパッシブマトリクス方式のディスプレイを他社に先駆け1997年に市場投入した。有機EL素子を作成する際には、前述の通り、多層構造化することによって発光効率を向上させることが可能であり、乾式法は多層構造化する上で利点が多く、有機ELディスプレイとして先駆けて実用化される結果となったものと考えられる。しかしながら、大半の有機EL開発企業は薄型ディスプレイとしての実用化を目指しているのが実情であり、乾式法ではシャドーマスクによるドット形成が必要であるため、大型のシャドーマスクを焼くことなく基板と蒸着源の間に配置することが難しく、画素作成の際の大きな問題となっている。他方、湿式法では、インクジェットプリンターや印刷技術で培った位置決め技術が活用可能であり、大面積の塗り分けは得意とされている。このようなインクジェット技術を用いて、セイコーエプソンは2004年に40インチの大型ディスプレイ（図1.2）の試作に成功している。しかし、湿式法では作成の際に下地となる層を溶媒が侵すために再溶解してしまうために多層化が難しく、発光効率及び寿命の面で問題を抱えており、実用化された例は一部の欧米企業での例を数えるのみで、乾式法に比べ非常に少ない。



図1.2 インクジェットプリント技術を用いた40インチ有機ELディスプレイ

## 1.2. 有機 EL 素子の発光原理

図 1.3 に一般的な有機EL素子の模式図を示す。有機EL素子は、ガラスなどの基板上にインジウムスズ酸化物 (ITO) をコートした透明電極付の基板を陽極とし、p型有機半導体 (ホール輸送材料) としてトリフェニルアミン誘導体、n型有機半導体 (電子輸送材料兼発光材料) としてAlq<sub>3</sub>を積層し、その上に陰極としてマグネシウム-銀合金を積層した構造となっている[3]。これに直流電圧を印加する事により、陽極からはホールがp型有機半導体層に注入され、逆に陰極からは電子がn型有機半導体層に注入される。注入されたキャリアがそれぞれの有機半導体層を移動し、p-n接合界面に到達した際、発光材料上でホールと電子の再結合が起り、励起子が生成される。さらに、励起子が持つエネルギーを発光エネルギーに変え、利用している。このような過程を経て、有機EL素子は発光する。

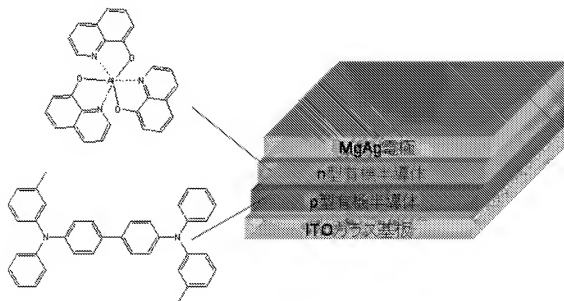


図 1.3 有機 EL 素子の構造

また、有機半導体は無機物の半導体に比べキャリア移動度は低いことが知られている。しかしながら、有機EL素子では有機半導体のキャリア移動度は低いものの有機薄膜の厚さを数十nm程度まで超薄膜化することによって電極から効率的にキャリアを注入、移動することが出来ている。また、キャリア密度の増加に伴い、高電流密度領域では空間電荷制限電流 (Space Charge Limited Current, 以下SCLC) が流れ[5]、このときの電流密度 $J_{SCLC}$ と印加電圧 $V$ 、有機半導体薄膜の厚さ $L$ との関係は式 1.1 で表される。

$$J_{SCLC} = \frac{9}{8} \frac{\epsilon \epsilon_0 \mu V^2}{L^3} \quad \cdots \text{式 1.1}$$

ここで、 $\epsilon$ は比誘電率、 $\mu$ はキャリア移動度を示す。このように、有機EL素子に流れる電流は、駆動電圧の2乗に比例し、有機薄膜の厚さの3乗に反比例する。このため、有機物を100nm程度の超薄膜にすることによって、十数Vの印加電圧でも、100mA/cm<sup>2</sup>以上もの大きな電流を流すことが可能となっている。

### 1.3. 有機 EL 素子の発光効率

有機EL素子における発光効率は、大きく4つの要素に分けられ、1) 注入されたキャリアの電子とホールの比率及びキャリアの注入・輸送効率、2) 励起子が生成される効率、3) PL発光量子収率、4) 光取出し効率のすべての積で現される。有機EL素子に投入したキャリアに対する取り出された光子の比として表される外部量子効率を $\eta_{ext}$ とすると、式1.2であらわされる[8]。

$$\eta_{ext} = \eta_{int} \times \eta_p = \gamma \times \eta_r \times \eta_{PL} \times \eta_p \quad \cdots \text{式 1.2}$$

ここで、 $\eta_{int}$ は有機EL素子の内部量子効率、 $\eta_p$ は光取出し効率、 $\gamma$ は注入されたキャリアの電子とホールの比率及びキャリアの注入・輸送効率、 $\eta_r$ は励起子生成効率、 $\eta_{PL}$ はPL発光量子収率をそれぞれ示す。有機EL素子にキャリアが注入され、発光に至るまでの素過程を表した図を図1.3に示す[5][8]。

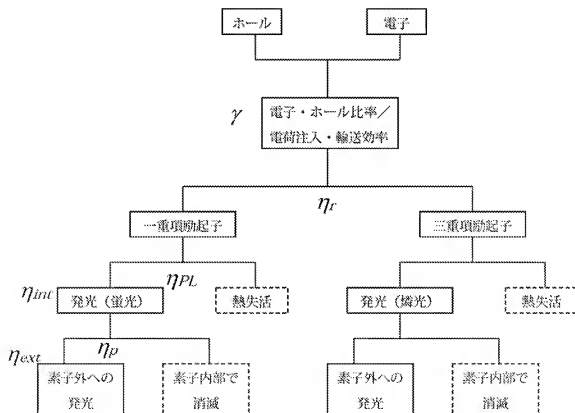


図 1.3 有機 EL 素子における発光に至るまでの素過程



前述の式 1.2 で示す外部量子効率を向上させる上で発光効率を左右する 4 つの要素について、個々に効率向上に向けた方策は以下が考えられる。まず、1) 注入されたキャリアの電子とホール比率及びキャリアの注入・輸送効率を示す  $\gamma$  であるが、有機 EL 素子内部に有機半導体のヘテロ接合を作ることによって [3][4]、ホールと電子を効率的に発光材料上で再結合させ、注入されたキャリアと生成された励起子との比を、理想的な状態である 1 とすることが可能となる。次に、2) 励起子が生成される効率を示す  $\eta_i$  であるが、励起子が生成される場合、スピン多重度の違いにより一重項励起子と三重項励起子が生成され、その生成確立は 1 : 3 となる [8]。一重項励起状態からの発光、すなわち蛍光を示す発光材料を用いた場合、 $\eta_i$  の上限値は 0.25 となる。しかしながら、三重項励起状態からの発光、すなわち燐光を示す発光材料を用いた場合、一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差 (Intersystem crossing, 以下 ISC) を経ることによって、ISC の効率が 1 であれば、一重項励起子は最終的にすべて三重項励起子となり、理想的には 1 に近づけることが可能となる。さらに、3) PL 発光量子収率を示す  $\eta_{PL}$  であるが、生成された励起子は基底状態に戻る際に発光するものと熱失活するものとに分かれる。発光材料の改良により、熱失活を抑え PL 発光量子収率を 1 近くにまでしたものの開発されている。最後に、4) 光取出し効率について説明する。有機 EL 素子は屈折率の違う複数の薄膜を積層しており、素子内部での反射により発生した光子のうち 0.2 程度が外部に取り出される [8]。このように、それぞれの発光効率を向上する要素を改善することによって、有機 EL 素子の発光効率を向上させることが可能となる。

以上のようなことから、一重項励起状態を用いる蛍光性発光材料を用いた有機 EL 素子の場合、外部量子効率の理論限界はたかだか 5% 程度であるが、三重項励起状態を用いる燐光性発光材料を用いた場合、外部量子効率の理論限界は 20% 程度まで向上できる。このような燐光発光材料は、1999 年にプリンストン大学の Baldo らが発光材料としてイリジウム錯体を用いた有機 EL 素子において、蛍光性発光材料を用いた有機 EL 素子の理論限界である 5% を超える 8.0% の外部量子効率を実現したことにより [6]、急速に開発が行われるようになった。

## 1.4. 有機 EL 素子におけるキャリア移動過程と発光

有機 EL 素子のような有機半導体を使用した素子では、キャリア移動過程は有機半導体薄膜中の有機半導体分子をホッピングサイトとするホッピング伝導を考えると考えられている[9]。この過程を模式的に現した図を図 1.4 に示す。

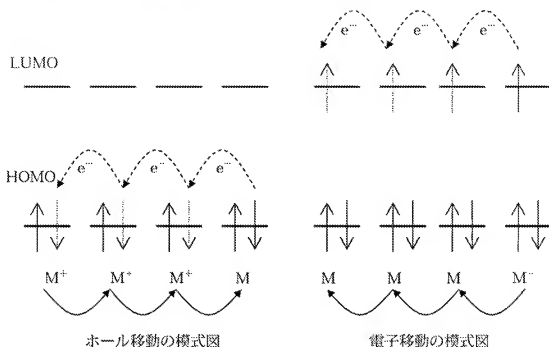


図 1.4 キャリア移動の模式図

ホール移動材料では薄膜中の分子の最高占有電子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital, 以下 HOMO) の電子が別の分子に移動することによって、ラジカルカチオンは逆に移動する。逆に、電子移動材料では、薄膜中の分子の最低非占有電子軌道 (Lowest Unoccupied LUMO) に電子が入り、ラジカルアニオンとなり、この電子が移動することによって電子移動が起こる。このとき、有機半導体薄膜中の各分子がキャリアを移動させるためのホッピングサイトと成り、分子間を電子が移動することによってキャリアが移動する。

また、有機 EL 素子などの素子設計においては、エネルギーバンド図を描くことによってスムーズなキャリア注入、移動を行える素子の設計を行うことが可能となる。図 1.5 に一般的な有機 EL 素子におけるエネルギーバンド図を示す。ホールは陽極から注入され、ホール輸送層を移動し、さらに電子輸送層との障壁を乗り越え、発光層へと注入される。逆に電子は、陰極から注入され、電子輸送層を移動し、発光層との障壁を乗り越え、発光層へと注入される。こうして発光層に注入されたホールと電子が再結合するこ

とによって、励起子が生成し、その励起子が基底状態に遷移する際のエネルギーが発光と言う形で素子外部に取り出されることによって、発光する。また、ホールの注入されるエネルギー準位は有機半導体分子が陽イオン化する時のエネルギー、つまりイオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) と一致し、逆に電子が注入されるエネルギー準位は電子親和力 ( $E_a$ ) と一致する。さらに、イオン化ポテンシャルと電子親和力の差が、エネルギーギャップとなる。

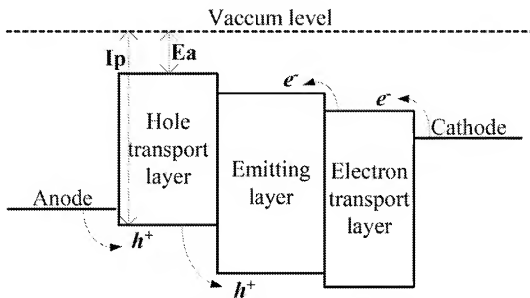


図 1.5 有機 EL 素子のエネルギーバンド図

## 1.5. 作成方法の違いによる有機EL素子としての工業的価値

前述したとおり、発光に至る素過程において有機半導体の物理的挙動を理解し、発光効率の向上を目指すことは非常に重要なことである。さらに、有機EL素子を実用化する上で重要な技術として作成方法が挙げられる。有機EL素子を高効率化する上では、前述の通り、有機物の超薄膜を数層重ねることが必要になる。また、このときに作成する超薄膜は、キャリアを効率良く移動させるため、膜厚は10~60nm程度の薄さが必要となる。さらに、この有機超薄膜に膜欠陥（ピンホール）が存在すると、その部分が基点となって劣化を広げていく要因ともなる。このようなことを解決しなければ有機ELの実用化は難しく、素子作成方法の改善は実用化を目指す上で重要な技術要素である。

有機EL素子の作成方法には大きく分けて2つあり、1つは高真空中で有機半導体を加熱することによって有機半導体蒸気を発生させ、その蒸気をITOガラス基板などに付着させ、薄膜を作成する方法である。この方法を乾式法または真空蒸着法と呼ばれている。もう1つは有機溶媒などに有機半導体を溶解させ、その溶液をスピンコート法やインクジェット法などの印刷法を用いてITOガラス基板上に塗布し、溶媒を乾燥させることによって有機半導体超薄膜を作成する方式である。この方法は湿式法と呼ばれている。

まず、乾式法についてその特徴と工業化する上での利点と問題点について解説する。乾式法（又は真空蒸着法）とは、高真空中で有機物を加熱蒸発させ、その蒸気を基板上に付着させ、有機物の超薄膜を得る方法であり、有機EL素子の開発が盛んになった1990年前後にはすでに一般的な有機EL素子作成方法として定着していた[3][4]。常圧で有機物を加熱すると融解もしくは分解し、簡便に有機物蒸気を得ることは困難であるが、乾式法では $10^{-4}$ から $10^{-5}$ Pa程度の高真空を用いるため、融解することなく昇華することが可能となり、有機物蒸気を簡便に作り出すことが出来る。この方式を用いた場合、利点として、1) ヘテロ接合化（積層構造化）が容易、2) 膜欠陥の少ない緻密な有機超薄膜を得ることが可能、3) 昇華の過程を経るため高純度の有機超薄膜を得ることが可能である点が挙げられる。まず乾式法による最大の利点である、1) ヘテロ接合化が容易である点であるが、前述したとおり、有機EL素子の効率はヘテロ接合の導入によって大幅な改善がなされてきており[3][4]、発光効率向上を目指す上でヘテロ接合化することは必要不可欠な技術である。更には、有機超薄膜の機能をキャリア注入層、輸送層、発光層といった形で分けて行き、有機層を3層以上重ねることにより発光効率を向上させることが可能となる[10]。次に、2) 膜欠陥の少ない緻密な有機超薄膜を得ることが可能なことが挙げられるが、有機EL素子では100nm程度の薄膜を使用するため、ピンホールが発生するとその部分の有機薄膜の厚さが薄くなり、電流が集中することになる。このた

め、キャリア注入バランスが崩れ、発光に寄与しない無駄な電流が流れ発光効率の低下や局所的な電氣的、化学的劣化を招くことになる。乾式法を用いることによって緻密な有機薄膜を得ることが可能であり、高効率の有機EL素子を作成することが可能となる。更に、3)昇華の過程を経るため高純度の有機超薄膜を得ることが可能であり、有機EL素子の駆動寿命を改善する上で使用する有機半導体の純度向上が不可欠である。使用する有機物に不純物が混入すると、有機薄膜材料と不純物とが電気化学的反応を起こし劣化してしまうため、有機EL素子に使用する材料は昇華精製などの方法により高純度化している。この方法は、乾式法で行う高真空中で昇華させる作業と同じであり、乾式法を用いることによって高純度の有機薄膜を得ることが可能となり、しいては有機EL素子の劣化抑制にもつながる。このように、乾式法は多くの利点を持つため、比較的単純な構造を持つモノクロディスプレイが早期に実用化されるに至った。

しかしながら、現在有機EL素子は薄型ディスプレイへ応用するための開発が行われており、乾式法特有の問題点も顕在化してきている。薄型ディスプレイでは液晶ディスプレイ(LCD)やプラズマディスプレイ(PDP)が先行しており、30インチ以上の大型ディスプレイが主流となっている。有機EL素子を用いたディスプレイの場合、シャドーマスクを用いてドットを形成する方法が採られるが、画面の大型化に伴いシャドーマスクも大型化する必要があり、マスク自体のたわみによりドット形成の際の位置決めが難しく、大型ディスプレイでの実用化を難しくしている状況である。

次に湿式法であるが、乾式法の利点であった1)ヘテロ接合化(多層構造化)、2)ピンホールのない緻密な有機薄膜形成、3)高純度な有機薄膜形成のすべてにおいて、乾式法に比べて問題点を抱えている。まず1)ヘテロ接合化であるが、湿式法で作成される有機EL素子には主にポリパラフェニレン誘導体[11]やポリフルオレン誘導体[12]などの高分子材料が用いられ、使用する有機溶媒にはトルエンやクロロホルムが用いられることが多い。ヘテロ接合を作る際、いったん製膜した有機薄膜上にさらに有機溶媒に溶解させた高分子を重ねるため、上層溶媒による下層材料の再溶解が起り、ヘテロ接合を作ることは容易ではない。また、2)ピンホールのない緻密な有機薄膜形成については、製膜の際に基板上に溶液の薄膜を作り、溶媒を乾燥させることによって有機半導体薄膜を形成する方法を採るため、乾燥時の応力や溶媒蒸発に起因するピンホールが発生しやすい。3)高純度な有機薄膜形成については、高分子材料を使用することが多いため、高純度化が難しく、さらに有機超薄膜作成の際に溶媒を蒸発させるだけであるため、溶媒の不純物が残存するなどの問題点がある。

しかし、大型ディスプレイを作成する際のドット形成において、インクジェットブリンター[13]や凸版印刷[14]などで培った印刷技術を応用することによって、大面積に精密度良く溶液を塗布する技術が使用可能であるため、大型ディスプレイ製造プロセスとし

て適していると言われている。さらに、乾式法では大型の真空装置が必要であるが、湿式法の場合は大気圧中で作成が可能なプロセスであり、設備コストを抑えられる。

このように、性能面では乾式法が勝るが製造プロセスとしては湿式法が有利であり、乾式法と同等の性能を持つ有機 EL 素子の開発が急がれている。

## 1.6. 本研究の目的

有機EL素子を用いた薄型ディスプレイを実用化する上で、改善すべき点は前述したとおりであり、乾式法が持つ利点である高効率・高信頼特性と湿式法が持つ製造プロセス上の利点を併せ持つ有機EL素子の開発が必要不可欠である。更には、有機半導体そのもののキャリア移動度と輸送効率の向上を行う必要がある。また、有機EL素子に用いる発光材料についても、 $\eta_i$ や $\eta_{PL}$ がほぼ100%となる三重項励起状態からの発光を利用する燐光発光材料を使用することによって、外部量子効率の向上を行う必要がある。

本研究では、有機EL素子の特性を向上する上で最も重要な有機半導体のキャリア移動度と分子形状との相関関係を把握することによって、有機半導体材料の分子設計指針探索を行うことを第一の目的とした。また、有機EL素子を用いた薄型ディスプレイの実用化を目指し、湿式法を用いた有機EL素子でありながら、乾式法と同程度の発光特性を実現する有機EL素子とこれに用いられる有機半導体の開発を目指した。以下に、本研究で行った研究の目的と概要を示す。

### (1) ジアミン誘導体系のキャリア移動度評価と高ホール移動度材料の開発

ジアミン誘導体系キャリア輸送材料はトリフェニルジアミン誘導体 (TPD) を代表例とするように、有機EL素子等で活用されているホール輸送性有機半導体である。このジアミン誘導体を基本とする高ホール移動度材料開発のため、ジアミン誘導体系キャリア輸送材料モデル分子の Time-of-flight 法によるキャリア移動度の測定を実施し、キャリア移動度の Disorder model による解析により分子設計指針探索を行った。

有機半導体におけるキャリア移動は、分子間の $\pi$ 電子雲の重なりを通して有機半導体分子をホッピングサイトとするホッピング機構でキャリア移動が行われると考えられている。Basslerによって提唱された Disorder model[15]では、アモルファス有機半導体薄膜において、各ホッピングサイトには正規分布に従うエネルギー的揺らぎ (Energetic disorder) と位置的揺らぎ (Positional disorder) が存在し、これらが独立にキャリア移動に影響を及ぼすと仮定される。上記のようなことから、モデル分子として数種類のホール輸送性有機半導体を合成し、これらの分子内部の回転自由度を変化させることにより Energy disorder とキャリア移動度との相関関係を把握すると共に、分子の一部に長さの異なる直鎖を配置しアモルファス有機半導体薄膜中のホッピングサイト距離を制御することにより Positional disorder とキャリア移動度との相関関係を把握し、分子形状がキャリア移動度に与える影響を把握し、高いキャリア移動度を持つ有機半導体の分子設計指針探索を行った。

## (2) ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料の開発と有機電界発光素子への応用

電子輸送性基本骨格の開発を行うため、まず複素五員環化合物を用いユニポーラー性キャリア輸送材料の探索を行った。この中で有望と考えられたホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料について、さらにその光電子物性の評価を行った。また、ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料がアルコール系溶媒に可溶であることから、全湿式多層化による高効率有機 EL 素子の実現を目指し、緑色、青色及び赤色全湿式有機 EL 素子への応用を行い、その発光特性および高効率化を検討した。

まず、電子輸送性基本骨格の探索を行うため、複素五員環を持つモデル分子を設計し、これらのホールおよび電子のキャリア移動度評価を Time-of-flight 法により評価した。モデル分子の内、電子移動度のみを持つホスフィンオキシドを基本骨格とするキャリア輸送材料が電子輸送材料として有望であると考えられたため、ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料を電子輸送層とした簡単な有機 EL 素子を試作し、有機 EL 用電子輸送材料として良好なユニポーラー性キャリア輸送材料であることを確認した。

次に、ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料がアルコール系溶媒に可溶であることから、全湿式による有機 EL 素子への適用を試みた。有機 EL 素子の有機薄膜すべてを湿式法で作成するためには、下層となる有機半導体を再溶解させない溶媒に可溶である必要がある。通常、湿式法ではポリエチレンジオキシシチオフェンポリスチレンスルホネート (PEDOT-PSS) 混合物を水溶液とした高分子溶液[16]を用いて、ホール注入層を ITO ガラス基板上に形成し、さらにその上に発光層となる高分子、たとえば、ポリパラフェニレンビニレン誘導体やポリフルオレン誘導体をトルエンやジクロロメタンなどの有機溶媒に溶かし、製膜するといった方法を探る[11][12]。さらに、陰極として反応性の高いアルカリ土類金属（たとえば、Ba や Ca など）を真空蒸着法で形成することによって、有機 EL 素子を作成している。このように反応性の高いアルカリ土類金属を陰極に用いる必要がある素子では、長期間の駆動信頼性を必要とする有機 EL においては欠点となる。このような欠点を解消するため、ヘテロ接合を持つ全湿式作成方式による有機 EL 素子も、国内外の研究機関によって研究が近年進められるようになってきた[17]-[19]。これらの研究では、電解質の電子輸送材料を使用し、イオン性溶媒を用いることによって下層である高分子発光層を再溶解させない方式をとっている。しかしながら、有機 EL 素子では、駆動の際に有機薄膜中に電流が流れるため、イオン性溶媒が素子中に残存した場合に、有機半導体自身がダメージを受ける事が考えられ、実用化の上では駆動信頼性に問題を抱えることが考えられる。そこで、ユニポーラー性キャリア輸送材料として有望であったホスフィンオキシド誘導体がアルコール系溶媒に可溶であり、かつ、発光層として使用される高分子材料がアルコール系溶媒に対し不溶



若しくは貧溶であることに着目し、ホスフィンオキシド誘導体を電子輸送材料とする全湿式の有機 EL 素子の試作を行った。本研究では、正孔注入材料として PEDOT-PSS、ホール輸送性発光層ホストポリマーとしてポリビニルカルバゾール (PVCz)、発光ドーパントとして燐光発光型のイリジウム錯体を用い、電子輸送材料として開発したホスフィンオキシド誘導体を用いた緑、青、赤の 3 原色の有機 EL 素子の研究を行った。また、同時にアルコール系溶媒の沸点の違いによる製膜状態への影響等についても検討を行った。

## 1.7. 参考文献

- [1] W. Mehl and W. Buchner: Z Phys. Chem. 47, 76 (1962)
- [2] M. Pope, H. P. Kallmann and P. Magnente: J. Chem. Phys. 38, 2042 (1963)
- [3] C. W. Tang and S. A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
- [4] C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutui and S. Saito: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L713 (1988)
- [5] 筒井哲夫, 難徳春: “有機 EL 素子とその工業化最前線”, エヌ・ティイー・エス (1998)
- [6] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest: Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
- [7] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest: J Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
- [8] 小山田崇人, 安達千波矢: “FPD2006 基礎技術編”, 日経 BP 社 159 (2006)
- [9] 城田靖彦他: “ $\pi$  電子系有機固体” 日本化学会 163 (1998)
- [10] 筒井哲夫: “応用物理”, 66, 113 (1997)
- [11] D. Braun and A. J. Heeger: Appl. Phys. Lett. 58, 1982 (1991)
- [12] W. J. Feast, J. Tsiboukris, K. L. Pouwer, L. Groenendaal and E. W. Meijer: Polymer 37, 5017 (1996)
- [13] M. Suzuki, T. Tsuzuki, T. Kurita, T. Koyama, T. Yamaguchi, T. Furukawa, and S. Tokito: IDW/AD'05 proceedings OLED2-3 (2005)
- [14] K. Takeshita, H. Kawakami, T. Shimizu, E. Kitazume, K. Oota, T. Taguchi, and I. Takashima: IDW/AD'05 proceedings OLED2-2 (2005)
- [15] H. Bassler: Phys. Status Solidi B 107, 9 (1981)
- [16] K. Book, H. Bassler, A. Elschner and S. Kirchmeyer: Organic Electronics 4, 227 (2003)
- [17] Y. Hino, M. Yamazaki, H. Kajii and Y. Ohmori: Jpn. J. Appl. Phys. 43, 2315 (2004)
- [18] W. M. Parameswar, K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan and A. J. Heeger: Adv. Mater. 17, 274 (2005)
- [19] T. W. Kwon, M. M. Alam and S. A. Jenekhe: Chem. Mater. 16, 4657 (2004)

## 2. ジアミン誘導体系のキャリア移動度評価と高ホール移動度材料の開発

### 2.1. Time of Flight 法によるキャリア移動度の評価

有機半導体では、一般的には電子エネルギーバンドをしないと考えられている。有機半導体薄膜中のキャリア移動はキャリア移動速度  $v$  (cm/s) は、電界強度  $E$  (V/cm) とキャリア移動度  $\mu$  (cm<sup>2</sup>/Vs) との間に式 2.1 の関係が成り立つ[1]。

$$v = \mu E \quad \cdots \text{式 2.1}$$

このように、キャリア移動速度は電界強度に比例し、その比例定数がキャリア移動度である。

キャリア移動度の測定には大きく分けて、3つの方法があり、1) Time-of-Flight 法と、2) SCLC 法、3) 電界効果トランジスタ (FET) 法がある。1) Time-of-flight 法 (TOF 法) は有機半導体薄膜にパルス光を照射し、光励起により生成したキャリアを外部電場で対極へ移動させ、到達するまでの時間によりキャリア移動度を測定する手法である。次に、2) SCLC 法では空間電荷制限電流 (Space Charge Limited Current) を測定し、その電圧—電流特性からキャリア移動度を決定する方法である。さらに、3) では電界効果トランジスタ (FET) は、スイッチング速度を測定することによってキャリア移動度を決定する方法である。今回我々は、1) TOF 法を用いたキャリア移動度測定を行った。

TOF 法では、有機半導体薄膜にパルス光照射を行い、光励起によりキャリアをシート状に生成させ、生成したキャリアが厚み  $d$  (cm) の薄膜中を外部電場下 (印加電圧  $V$  (V)) で移動し、対向電極に到達するのに要する時間  $t$  (s) を電流波形から求める。このときのキャリア移動度  $\mu$  は以下の式 2.2 により表される。

$$\mu = \frac{d}{tE} \quad \cdots \text{式 2.2}$$

ここで、電界強度  $E$  (V/cm) は、

$$E = \frac{V}{d} \quad \cdots \text{式 2.3}$$

である。

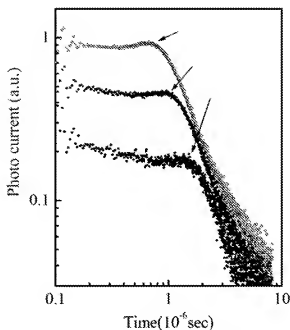


図 2.1 非分散型過渡光電流波形

実際の測定結果を図 2.1 に示す。このように、矢印部分で電流の変曲点がみられ、光励起により電極近傍で発生したキャリアが有機半導体薄膜中を移動し、対極に到達するまでの時間となる。この時間と有機半導体薄膜の膜厚から有機半導体自身が持つキャリア移動度を測定することができる。なお、TOF 法によるキャリア移動度評価に用いた測定系を図 2.2 に示す。

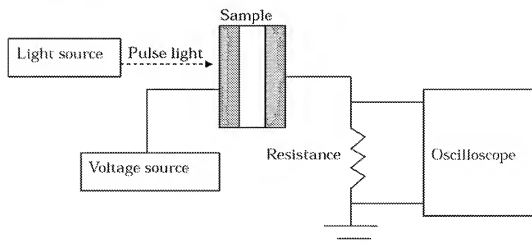


図 2.2 TOF 法における測定系概略図

## 2.2. キャリア移動の Disorder model による解析

有機半導体のキャリア移動過程は有機半導体分子をホッピングサイトとしてホッピング伝導すると考えられている。このホッピングサイトは空間的な（位置的な）揺らぎ（Disorder）を持つばかりでなく、分子配座や分子内部の回転、振動に伴うエネルギー的な揺らぎを持つ。（図 2.3 参照）Bassler によって提唱された Disorder model では、これらの揺らぎには位置的な揺らぎ（Positional disorder）とエネルギー的な揺らぎ（Energetic disorder）が存在し、これらが独立にキャリア移動に影響を及ぼすと仮定し、熱力学的考察と Monte Carlo simulation によりキャリア移動度  $\mu$  は温度  $T$  と電界強度  $E$  によって式 2.4 のように表される。

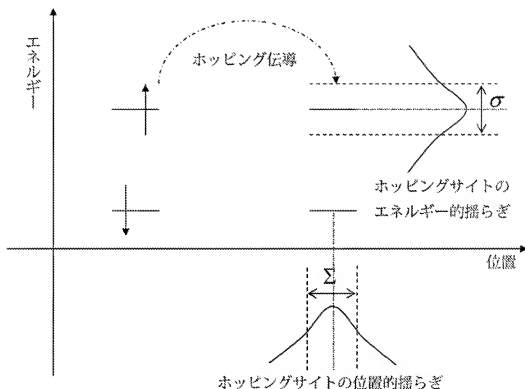


図 2.3 ホッピングサイトにおける位置的・エネルギー的揺らぎの概念図

$$\mu(T, E) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)\right] \exp\left[\left\{C\left(\frac{\sigma}{kT}\right) - \Sigma^2\right\} E^{\frac{1}{2}}\right] \quad \dots \text{式 2.4}$$

ここで  $k$  はボルツマン定数、 $C$  は定数、 $\sigma$  はホッピングサイトのエネルギー的な揺らぎ

(Energetic disorder) を表すパラメーター、 $\Sigma$  はホッピングサイトの位置的な揺らぎ (Positional disorder) を表すパラメーターを示す。さらに  $\mu_0$  は Disorder free mobility と呼ばれ、位置的・エネルギー的揺らぎが全くない時のキャリア移動度として定義され、有機半導体自身が持つキャリア移動能として考えることが出来る。また、 $E=0$  のキャリア移動度  $\mu$  ( $T, E=0$ ) を Zero field mobility といい、各測定温度における電界強度に対するキャリア移動度をプロットしたグラフの切片から算出される。これを基に、式 2.4 に  $E=0$  を代入し導き出された式 2.5 から  $\mu_0$  と  $\sigma$  を決定することが出来る。

$$\ln[\mu(T, E=0)] = \ln(\mu_0) - \left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2 \quad \cdots \text{式 2.5}$$

さらに、式 2.4 は以下のように書き表すことが出来る。(式 2.6)

$$\ln[\mu(T, E)] = \ln(A(T)) - \exp\left[B(T)E^{\frac{1}{2}}\right] \quad \cdots \text{式 2.6}$$

ここで、

$$\begin{cases} A(T) = \mu_0 \exp\left[-\left(\frac{2\sigma}{3kT}\right)^2\right] \\ B(T) = C\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2 - \Sigma^2 \end{cases} \quad \cdots \text{式 2.7}$$

である。

上記式 2.6 により、温度に対するキャリア移動度をプロットしたグラフの切片から  $A(T)$  を算出し、式 2.7 から  $C$  及び  $\Sigma$  が算出できる。

このように Disorder model を用いることで、有機半導体のキャリア移動度に対するエネルギー的揺らぎ及び位置的揺らぎの影響を排除し、有機半導体の基本骨格が持つキャリア移動能力の指標として Disorder free mobility を算出することによって、ホール輸送性有機半導体の設計指針を得ることが出来る。

今回、図 2.4 のホール輸送性有機半導体のモデル分子を用いて、それぞれの基本骨格が持つキャリア移動能を検討した。

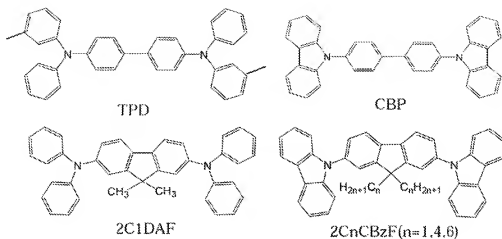


図 2.4 モデル分子として使用した有機半導体

このモデル分子では、各フェニル基の回転自由度に関して、以下の関係が成り立つ。



これは回転の自由度が上がることによって、エネルギー的揺らぎが増加し、これが移動度にどのような影響を与えるかを検討することが可能となる。この結果から、有機半導体の基本骨格を持つキャリア移動能を比較すると共に、有機半導体の分子設計上の指針探索を行った。

## 2.3. モデル分子形状によるキャリア移動度への影響と Disorder model による解析

### 2.3.1. トリフェニルジアミン誘導体及びフルオレン誘導体を基本骨格とするモデル分子の設計及び Disorder の影響

トリフェニルジアミン誘導体（以下 TPD，図 2.5 参照）は、ホール輸送性を持つ有機半導体として、有機 EL 素子のホール輸送層材料として使用されている一般的な有機半導体である[2]。

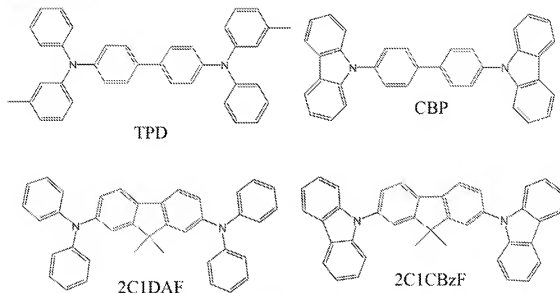


図 2.5 Energy disorder のキャリア移動度への影響を考慮した分子モデル

TPD は中央のビフェニル部分及びビフェニル両端のアミノ基部分でそれぞれ回転自由度を持ち、回転によってエネルギー的揺らぎ（Energetic disorder）が発生することが予想される。Energetic disorder によるキャリア移動度の影響を検討するにあたり、この回転自由度を制限し、Energetic disorder を考慮した図 2.5 のような中心骨格にメフェニレン基もしくはフルオレン基[3]-[8]を持ち、電子吸引基にジフェニルアミン基若しくはカルバゾール基を持つ 4 種類の分子を検討し、これらのキャリア移動度を測定し、さらにこれを Disorder model を用いて解析することによって、Energy disorder によるキャリア移動度への影響について解析を行った。本研究では、中央の基本骨格となる部分（図中の赤色部分）と側鎖となる電子吸引基（図中の青色部分）を変化させることによって、分子の回転自由度を制御し、これらがキャリア移動度に与える影響について検



討を行った。

### 2.3.2. トリフェニルジアミン誘導体及びフルオレン誘導体を基本骨格とするモデル分子の Time-of-flight 法によるキャリア移動度評価

ITOガラス基板上に図 2.5 に示す有機半導体を真空蒸着法を用いて、圧力  $8 \sim 9 \times 10^{-4}$  Pa で約  $3 \mu\text{m}$  蒸着し、その後、金を約  $700\text{nm}$  真空蒸着法を用いて形成した素子を作成した。(図 2.6) この素子を用いて Time of Flight 法にて、測定温度及び電界強度を変化させ、キャリア移動度を測定した。さらに、測定結果を元に Disorder model による解析を行うため、それぞれの Disorder free mobility  $\mu$ , Energetic disorder  $\sigma$ , Positional disorder  $\Sigma$  を決定した。

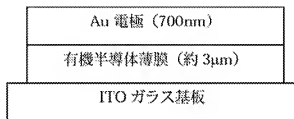


図 2.6 キャリア移動度評価に用いた素子構造

#### 2.3.2.1. TPD のキャリア移動度測定結果及び Disorder model 解析結果

TPD 素子の各測定温度における電界強度  $E^{1/2}$  とキャリア移動度  $\log(\mu)$  との関係、測定温度  $1/T^2$  と Zero field mobility の自然対数  $\ln[\mu(T, E=0)]$  の関係、さらに式 2.4 における  $B(T)$  と  $1/T^2$  との関係をそれぞれ図 2.7, 図 2.8, 図 2.9 に示す。図 2.8 と式 2.5 より Disorder free mobility  $\mu$  及び Energetic disorder  $\sigma$  はそれぞれ、 $\mu=0.380\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\sigma=0.099\text{eV}$  と算出された。さらに、図 2.9 と式 2.7 より Positional disorder  $\Sigma$  は  $\Sigma=0.0405\text{cm}^{1/4}\text{V}^{-1/4}$  と算出された。

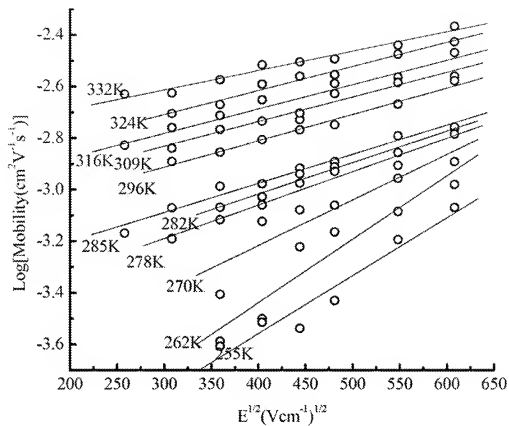


図 2.7 TPDの電界強度 $E^{1/2}$ とキャリア移動度 $\log(\mu)$ との関係

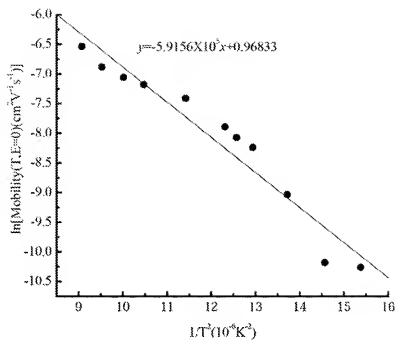


図 2.8 TPDの測定温度  $1/T^2$ とZero field mobility  $\ln[\mu(T,E=0)]$ の関係

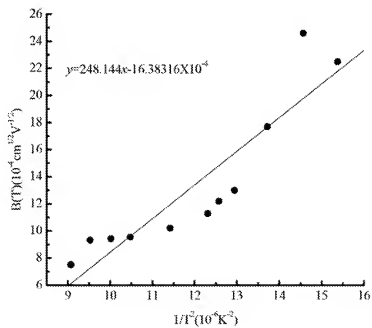


図 2.9 TPDの $B(T)$ と測定温度  $1/T^2$ との関係

### 2.3.2.2. CBP のキャリア移動度測定結果及び Disorder model 解析結果

CBP素子の各測定温度における電界強度 $E^{1/2}$ とキャリア移動度 $\log(\mu)$ との関係、測定温度 $1/T^2$ とZero field mobilityの自然対数 $\ln[\mu(T=0)]$ の関係、さらに式2.7における $E/N$ と $1/T^2$ との関係をそれぞれ図2.10、図2.11、図2.12に示す。図2.11と式2.5よりDisorder free mobility  $\mu$ 及びEnergetic disorder  $\sigma$ はそれぞれ、 $\mu=2.844\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $\sigma=0.112\text{eV}$ と算出された。さらに、図2.12と式2.7よりPositional disorder  $\Sigma$ は $\Sigma=0.0504\text{cm}^{1/4}\text{V}^{-1/4}$ と算出された。

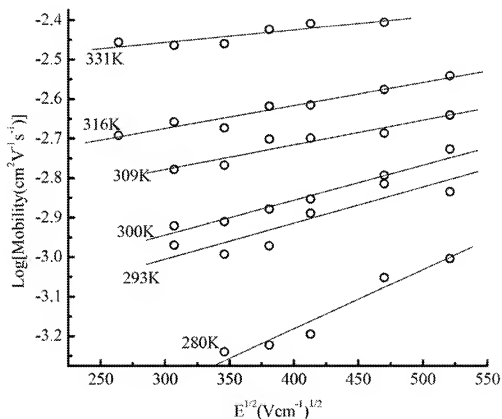


図 2.10 CBPの電界強度 $E^{1/2}$ とキャリア移動度 $\log(\mu)$ との関係

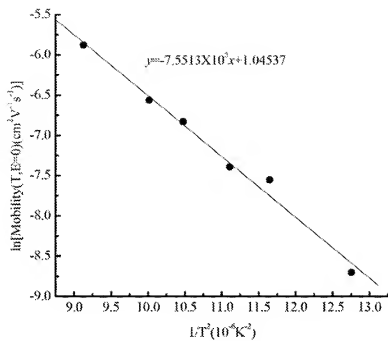


図 2.11 CBPの測定温度  $1/T^2$ とZero field mobility  $\ln[\mu(T, E=0)]$ の関係

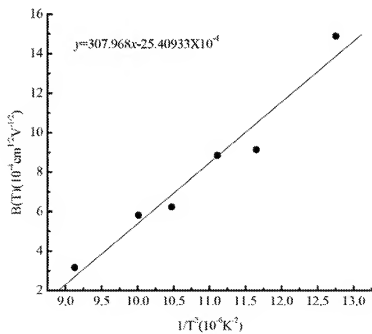


図 2.12 CBPの $B(T)$ と測定温度  $1/T^2$ との関係

### 2.3.2.3. 2C1DAF のキャリア移動度測定結果及び Disorder model 解析結果

2C1DAF素子の各測定温度における電界強度 $E^{1/2}$ とキャリア移動度 $\log(\mu)$ との関係、測定温度 $1/T^2$ とZero field mobilityの自然対数 $\ln[\mu(T, E=0)]$ の関係、さらに式 2.7 における $B(T)$ と $1/T^2$ との関係をそれぞれ図 2.13、図 2.14、図 2.15 に示す。図 2.14 と式 2.5 より Disorder free mobility  $\mu_0$ 及びEnergetic disorder  $\sigma$ はそれぞれ、 $\mu_0=0.0916\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $\sigma=0.0846\text{eV}$ と算出された。さらに、図 2.15 と式 2.7 より Positional disorder  $\Sigma$ は $\Sigma=0.0256\text{cm}^{1/4}\text{V}^{-1/4}$ と算出された。

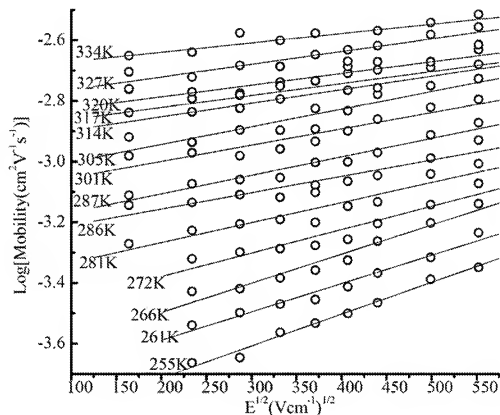


図 2.13 2C1DAFの電界強度 $E^{1/2}$ とキャリア移動度 $\log(\mu)$ との関係

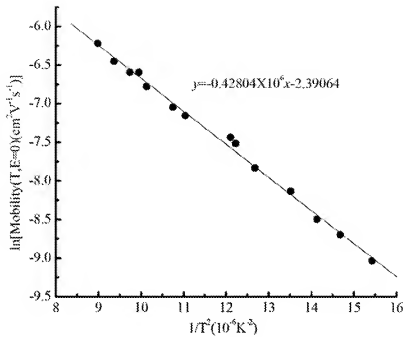


図 2.14 2C1DAFの測定温度  $1/T^2$  と Zero field mobility  $\ln[\mu(T,E=0)]$  の関係

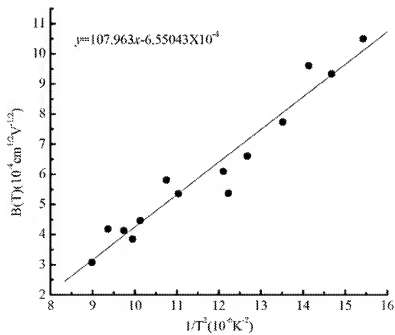


図 2.15 2C1DAFの  $B(T)$  と測定温度  $1/T^2$  との関係

### 2.3.2.4. 2C1CBzF のキャリア移動度測定結果及び Disorder model 解析結果

2C1CBzF素子の各測定温度における電界強度 $E^{1/2}$ とキャリア移動度 $\log(\mu)$ との関係、測定温度  $1/T^2$ とZero field mobilityの自然対数 $\ln[\mu(T, E=0)]$ の関係、さらに式 2.7 における $B(T)$ と  $1/T^2$ との関係をそれぞれ図 2.16、図 2.17、図 2.18 に示す。図 2.17 と式 2.5 よりDisorder free mobility  $\mu$ 及びEnergetic disorder  $\sigma$ はそれぞれ、 $\mu=0.814\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $\sigma=0.0992\text{eV}$ と算出された。さらに、図 2.18 と式 2.7 よりPositional disorder  $\Sigma$ は $\Sigma=0.0357\text{cm}^{1/4}\text{V}^{-1/4}$ と算出された。

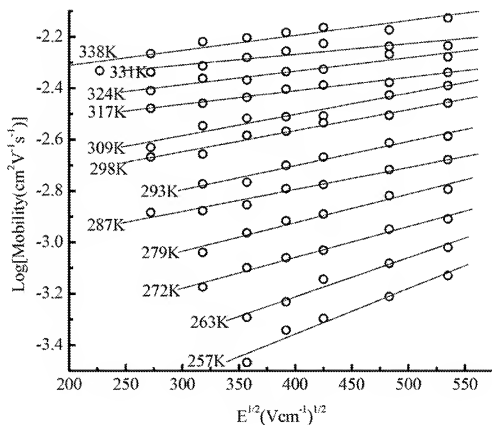


図 2.16 2C1CBzFの電界強度 $E^{1/2}$ とキャリア移動度 $\log(\mu)$ との関係



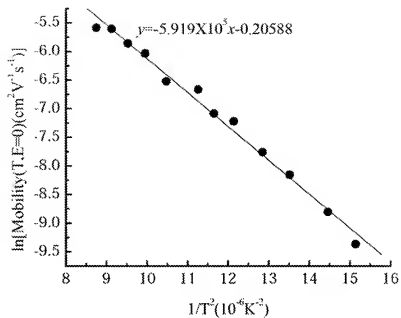


図 2.17 2C1CBzFの測定温度  $1/T^2$ とZero field mobility  $\ln|\mu(T, E=0)|$ の関係

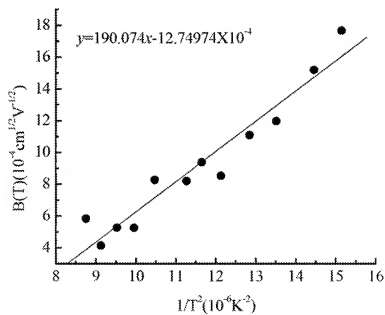


図 2.18 2C1CBzFの $B(T)$ と測定温度  $1/T^2$ との関係

### 2.3.2.5. 2C4CBzF のキャリア移動度測定結果及び Disorder model 解析結果

2C4CBzF素子の各測定温度における電界強度 $E^{1/2}$ とキャリア移動度 $\log(\mu)$ との関係、測定温度 $1/T^2$ とZero field mobilityの自然対数 $\ln[\mu(T, E=0)]$ の関係、さらに式 2.7 における $B(T)$ と $1/T^2$ との関係をそれぞれ図 2.19、図 2.20、図 2.21 に示す。図 2.20 と式 2.5 よりDisorder free mobility  $\mu$ 及びEnergetic disorder  $\sigma$ はそれぞれ、 $\mu=0.870\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $\sigma=0.106\text{eV}$ と算出された。さらに、図 2.21 と式 2.7 よりPositional disorder  $\Sigma$ は $\Sigma=0.0380\text{cm}^{1/4}\text{V}^{-1/4}$ と算出された。

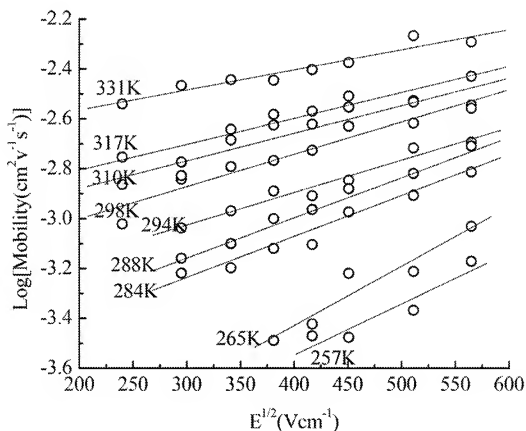


図 2.19 2C4CBzFの電界強度 $E^{1/2}$ とキャリア移動度 $\log(\mu)$ との関係

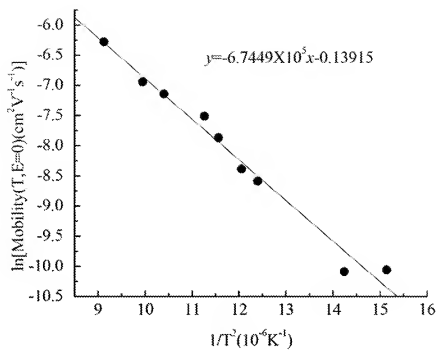


図 2.20 2C4CBzFの測定温度  $1/T^2$ とZero field mobility  $\ln[\mu(T, E=0)]$ の関係

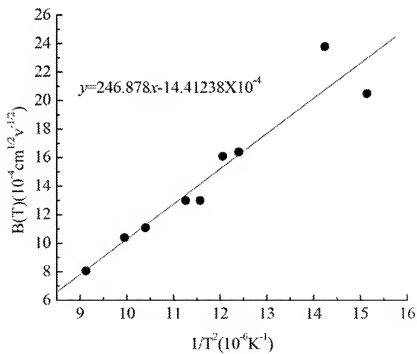


図 2.21 2C4CBzFの  $B(T)$ と測定温度  $1/T^2$ との関係

### 2.3.3. 分子内回転自由度の違いによるキャリア移動度への影響

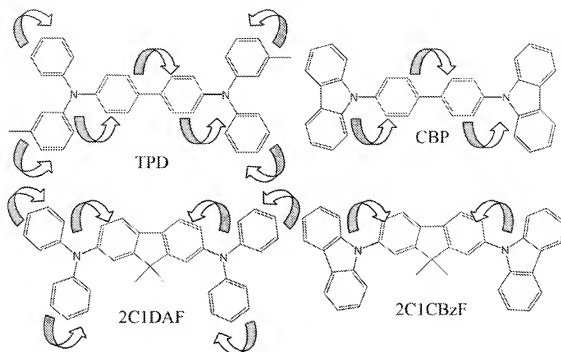


図 2.22 使用したトリフェニルジアンミン誘導体及びフルオレン誘導体の化学構造

図 2.22 に使用したトリフェニルジアンミン誘導体ならびにフルオレン誘導体の分子構造を示す。中央の基本骨格（赤色の部分）及び側鎖となる電子吸引基（青色の部分）を変化させることによって、回転自由度を制御し、分子形状が変わりにくく工夫した。図中の矢印は分子内におけるアリアル基の回転自由度を示す。分子内の回転自由度の違いについては、4 つのモデル分子、TPD、CBP、2C1DAF、2C1CBzF を比較すると、以下のような関係が成り立つ。回転自由度が多い場合、エネルギー的揺らぎが増加することが予測される。



また、キャリア移動過程において中性分子とラジカルカチオンの間に構造変化が見られ、このエネルギー的緩和により HOMO、LUMO のエネルギー状態がそれぞれ上昇、低下する。また、電子移動の理論であるマーカス理論に基づく電子移動速度係数  $k_{et}$  は、中性分子とラジカルカチオンの分子形状の違いが少ないものが高い電子移動速度係数

を与えることが、坂上らによって理論的に導き出されている[9]。これは、図 2.23 と式 2.8 に示すとおり、中性分子とラジカルカチオンの間に大きなエネルギー変化が起こる場合、中性分子からラジカルカチオンへの電子移動時にエネルギー障壁 ( $\lambda$ ) が大きくなると考えられる。このため、 $k_{et}$  は小さくなり、結果として電子移動速度、言い換えればホール移動度が減少する。このように、キャリア移動度を向上させるためには、中性分子からラジカルカチオンへと変化したときのエネルギー変化をより小さくする、言い換えれば、分子形状をよりリジットなものとし、状態変化による構造緩和を起こらないようにする必要があることが、理論的に導き出されている。

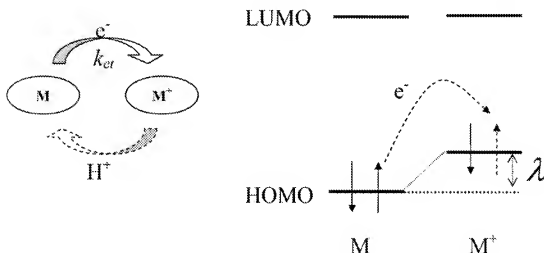


図 2.23 中性分子とラジカルカチオンのエネルギー差の模式図

$$k_{et} \propto (4\pi\lambda RT)^{-1/2} \exp(-\lambda/4RT) \quad \cdots \text{式 2.8}$$

前節の測定結果より、キャリア移動度の電界強度依存性グラフを図 2.24 に示す。このように、ホール移動度が高いモデル分子は 2C1CBzF であり、そのキャリア移動度は電界強度  $E=1.6 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$  の時、 $m=3.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と高ホール移動度を持つことがわかった。今回、TPD や CBP、2C1DAF などのフェニル基やビフェニル基部分で回転自由度が比較的高いものに比べ、2C1CBzF のようなリジットな分子を設計することによって、高いホール移動度を得ることが実験的な結果からも得られた。

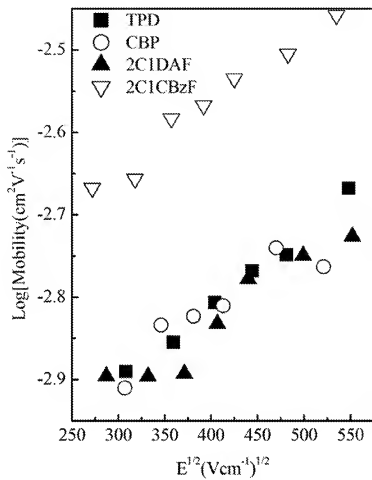


図 2.24 各モデル分子におけるキャリア移動度の電界強度依存性グラフ

### 2.3.4. 薄膜中の分子間距離の違いによるキャリア移動度への影響

キャリア移動度へのホッピングサイト間距離への影響、つまりは分子間距離への影響は、経験的に式 2.9 の関係で表される[1]。ここで、 $\rho$ はホッピングサイト間距離、 $\rho_0$ は定数である。

$$\mu \propto \rho^2 \exp\left(-\frac{2\rho}{\rho_0}\right) \quad \cdots \text{式 2.9}$$

このように、ホッピングサイト間距離が遠くなれば、キャリア移動度は低下する。今回、本研究に用いたモデル分子は図 2.25 に示すとおり、基本骨格となるフルオレンに置換したアルキル鎖長を変えることにより、アモルファス薄膜中における分子間距離が変化することが予測され、アルキル鎖長が長い方がホッピングサイトとなる分子間距離が長くなると考えられる。前節までの測定結果を元に、2C1CBzF、2C4CBzF、2C6CBzF のキャリア移動度の電界強度依存性グラフを図 2.26 に示す。側鎖が長くなることによって、分子間距離が遠くなり、結果としてキャリア移動度が低下していくことが分かる。高ホール移動度を示す有機半導体設計を行う場合には、薄膜中でのホッピングサイト間距離を近くする必要があることが、本研究から明らかとなった。

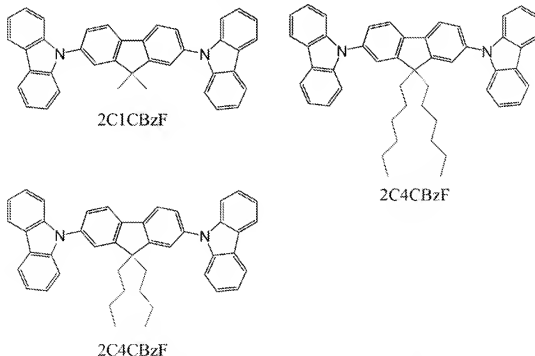


図 2.25 本研究に使用した 2CnCBzF の分子構造

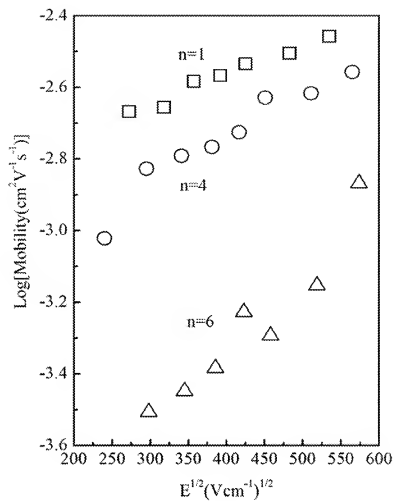


図 2.26 2CnCBzF のキャリア移動度の電界強度依存性グラフ



### 2.3.5. Disorder model によるジアミン誘導体のキャリア移動度解析と分子設計指針の検討

それぞれのキャリア移動度測定の際に算出したDisorder free mobility  $\mu_0$ , Positional disorder parameter  $\Sigma$ 及びEnergetic disorder parameter  $\sigma$ を表 2.1 に示す。モデル分子のうち、中心骨格が同一の場合、電子供与基がジフェニルアミノ基ではなく、よりリジットなカルバゾール基としたほうが、高いキャリア移動度及び $\mu_0$ を得ることができる。これは、前節でも述べたとおり、分子自身がリジットであるほうが高いホール移動度を得ることができるということから説明できる。また、電子供与基をカルバゾール基としたときには、中心骨格はジフェニル基としたほうが高い $\mu_0$ を得ることができた。さらにこのときには、 $\sigma$ が高くなるが、これは電子供与基の回転によって分子内の $\pi$ 電子共役系が大きく変化することが予測されることに起因するものと考えられる。

また、2CnCBzF を比較した場合、 $\pi$ 電子共役系付近の回転自由度はほぼ同じであるため、 $\sigma$ はほとんど変わらなかったが、 $\Sigma$ がアルキル基が長くなることによって分子間距離に揺らぎが生じることが予測されることから Positional disorder parameter が大きくなっていったと考えられる。

さらに、電子供与基が同じで中心骨格が異なる場合は中心骨格がジフェニル基の場合に $\Sigma$ が大きくなることが分かった。これは中心のジフェニル基が回転することによって見かけ上の分子の大きさが変わるためであると思われる。また、中心骨格が同じで電子供与基が異なる場合は電子供与基がカルバゾール基である場合に $\Sigma$ が大きくなることが分かった。これは、ジフェニルアミノ基のほうがカルバゾール基に比べてフレキシブルであり、分子内で回転が起こったとしてもホッピングサイト間距離の変化が小さいためであると考えられる。

表 2.1 Disorder model によるモデル分子の解析結果

Sample	$\mu_0$ ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$\Sigma$ ( $\text{cm}^{1/4}\text{V}^{-1/4}$ )	$\sigma$ (eV)
TPD	0.380	0.0405	0.099
CBP	2.844	0.0504	0.112
2C1DAF	0.0916	0.0256	0.0846
2C1CBzF	0.814	0.0357	0.0992
2C4CBzF	0.870	0.0380	0.106
2C6CBzF	0.326		0.113

## 2.4. まとめ

本研究を通じて、ジアミン誘導体系における分子形状とキャリア移動度の相関関係について以下のような知見を得ることが出来た。また、高ホール移動度を与える分子設計指針及び高いホール移動度を示すジアミン誘導体系キャリア輸送材料の開発に成功した。

- (1) ジアミン誘導体系キャリア輸送材料として、基本骨格及び電子供与基の回転自由度を変化させた4つのモデル分子、TPD、CBP、2C1DAF、2C1CBzFのキャリア移動度を比較し、2C1CBzFが最も高いキャリア移動度を持つことがわかった。これは、マーカス理論に基づく理論的解析により検討された、中性分子とラジカルカチオンとの間でのエネルギー差が小さい分子形状が高いキャリア移動度を与えるとの結果と一致した。
- (2) アモルファス有機半導体薄膜中のホッピングサイト間距離を制御するため、3つのモデル分子、2C1CBzF、2C4CBzF、2C6CBzFのキャリア移動度を比較し、ホッピングサイト間が最も近いと予測される2C1CBzFが高いキャリア移動度を持つことがわかった。
- (3) Disorder modelによるキャリア移動度解析を行い、中心骨格が同一の場合、電子供与基がジフェニルアミノ基ではなく、よりリジットなカルバゾール基としたほうが、また、電子供与基をカルバゾール基としたときには、中心骨格はジフェニル基としたほうが高いキャリア移動度及び $\mu_0$ を得ることができるとわかった。
- (4) 高ホール移動度を与える分子設計を行う上で、下記のような分子設計指針を得ることができた。
  - ① ラジカルアニオン形成時のエネルギー緩和を小さくするため、リジットな基本骨格（フルオレン基等）及びリジットな電子供与基（カルバゾール基等）を導入し、分子内回転自由度の制限する
  - ② 薄膜形成時の分子間距離を短くするため、より短い鎖長の導入や隣り合う分子同士の $\pi$ 電子共役系を近づける
- (5) 電界強度 $E=1.6 \times 10^5 \text{Vcm}^{-1}$ の時、 $m=3.1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ と高ホール移動度材料である2C1CBzFを見出した。

## 2.5. 今後の研究課題と展望

ジアミン誘導体系キャリア輸送材料のキャリア移動度向上のための分子設計指針を見出したため、これらを活用し新たなキャリア輸送材料を開発すると共に、有機半導体素子への応用を行うことによって、高効率の有機半導体素子の実用化を目指した研究を実施する。

## 2.6. 参考文献

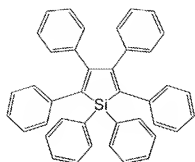
- [1] 城田靖彦他: “ $\pi$  電子系有機固体” 日本化学会 161-166 (1998)
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke: Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
- [3] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran and E. P. Woo: Appl. Phys. Lett. 73, 1565 (1998)
- [4] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran and E. P. Woo: Appl. Phys. Lett. 74, 1400 (1999)
- [5] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, W. W. Wu and E. P. Woo: Adv. Mater. 11, 241 (1999)
- [6] C. Xia and R. C. Advincula: Macromolecules 34, 5884 (2001)
- [7] F. -I. Wu, R. Dodda, J. S. Reddy and C. -F. Shu: J. Mater. Chem. 12, 2893 (2002)
- [8] A. Charas, J. Morgado J. M. G. Martinho, A. Fedorov, L. Alcacer and F. Cacialli: J. Mater. Chem. 12, 3523 (2002)
- [9] K. Sakanoue, M. Motoda, M. Sugimoto and S. Sakaki: J. Phys. Chem. A 103, 5551 (1999)

### 3. ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料の開発と有機電界発光素子への応用

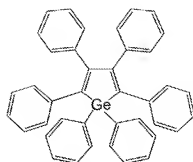
#### 3.1. n 型有機半導体基本骨格の探索

有機 EL 素子等の有機半導体を用いた素子においては、電子及びホールのキャリア移動度を制御し、p-n 接合を作り出すことによって発光等の機能を生み出すことが可能となる。ホール輸送性材料として前章にて開発したとおり、フルオレン-カルバゾール誘導体が高移動度を持つことが分かった。高効率の有機 EL 素子を試作するためには、ホール輸送性材料だけではなく、高電子移動度を持つ有機半導体も必要となる。また、1 章でも説明したとおり、有機 EL 素子ではヘテロ接合を作ることによって高効率化される。有機半導体をキャリア輸送材料として用いる場合、たとえば電子輸送層の場合、高い電子移動度を示すが、ホール輸送性が無いような有機半導体を用いる必要がある。これは、バイポーラー性有機半導体である場合、高い電子移動度を持っていたとしても、発光層に電子を輸送すると同時にホールを陰極側に輸送してしまうため、結果として有機 EL 素子効率は低いものになってしまう。このため、ホール輸送性のない高電子移動度を持つ n 型有機半導体が必要となる。

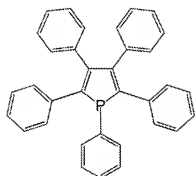
本節では、n 型有機半導体の基本骨格を探索するため、ホール及び電子のキャリア移動度の高いシロール誘導体[1]を基本とする複素五員環化合物に着目し、Si 原子部分を同属の Ge や P、P=O などに変化させ、高い電子移動度を持つ n 型有機半導体基本骨格の探索を実施した。(図 3.1)



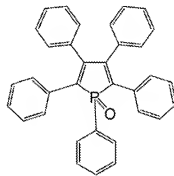
HPS



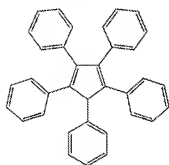
HPG



PPP



PPPO



PPCP

図 3.1 本研究に使用した複素五員環キャリア輸送材料モデル

### 3.1.1. モデル分子を用いた電子移動度の Time-of-Flight 法による評価

本研究では、図 3.1 に示す複素五員環を中心を持つキャリア輸送材料をモデル分子として、これらの電子移動度を TOF 法を用いて評価を行った。なお、測定に関しては 2 章と同じ方法を用いた。測定したモデル分子の電子移動度のうち、電子輸送性を示す HPS、HPG、PPPO の 3 つの電子移動度の電界強度依存性を図 3.2 に示す。

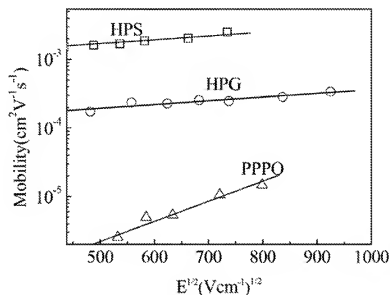


図 3.2 各モデル分子の電子移動度の電界強度依存性

このように、HPS、HPG、PPPOの順に低くなり、最も高かったHPSの電子移動度は電界強度  $4.9 \times 10^5 \text{ V/cm}$  の時、 $\mu_e = 2.16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  と非常に高かった。また、PPP及びPPCPは電子輸送性を持たないことがわかった。

### 3.1.2. モデル分子を用いたホール移動度の Time-of-Flight 法による評価

次に、図 3.1 に示すモデル分子が持つホール移動度を、前節同様に TOF 法を用いて測定した。測定したモデル分子のホール移動度のうち、ホール輸送性を示す HPS, HPG, PPCP の 3 つのホール移動度の電界強度依存性を図 3.3 に示す。

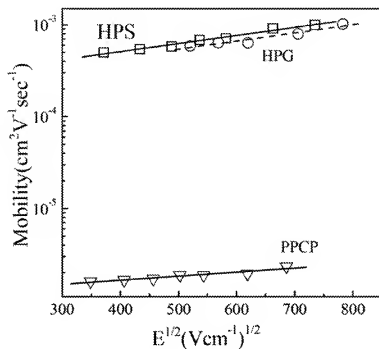


図 3.2 各モデル分子のホール移動度の電界強度依存性

このように、電子輸送性と同じく、HPS, HPGは高いホール移動度を持つことが分かった。さらに、PPCPについてもホール輸送性を示すことがわかった。最も高かったHPSのホール移動度は電界強度  $3.6 \times 10^5 V/cm$  の時、 $\mu_h = 7.76 \times 10^{-4} cm^2 V^{-1} s^{-1}$  と電子輸送性に比べ1桁低いものの、高いホール移動度を持つことがわかった。



### 3.1.3. 複素五員環モデル分子のキャリア移動度測定結果と高電子移動度を持つユニポーラー基本骨格の探索

複素五員環モデル分子の電子及びホール移動度の測定結果を表 3.1 に示す。HPS、HPG 共にバイポーラー性を示す。PPPO は電子輸送性のみを示し、PPCP はホール輸送性のみを示すことがわかった。また、PPP についてはキャリア輸送性を示さなかった。

今回、電子移動度のみを持つユニポーラー基本骨格の探索を行った結果、ホスフィンオキシド基を基本骨格に持つ電子輸送材料が有望であることが、本実験を行うことによって分かった。

表 3.1 複素五員環モデルのキャリア移動度測定結果

Sample	$\mu_e^{1)}$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	$\mu_h^{2)}$ ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Ip (eV)	Ea (eV)
HPS	$2.16 \times 10^{-3}$	$7.76 \times 10^{-4}$	5.9	3.1
HPG	$2.49 \times 10^{-4}$	$6.61 \times 10^{-4}$	5.84	2.98
PPP	—	—	5.87	3.22
PPPO	$8.64 \times 10^{-6}$	—	5.85	3.04
PPCP	—	$2.00 \times 10^{-6}$	5.87	2.83

1)電界強度 $E=4.9 \times 10^5 \text{V/cm}$

2)電界強度 $E=3.6 \times 10^5 \text{V/cm}$

### 3.2. n 型有機半導体としてのホスフィンオキシド誘導体の開発

ユニポーラー性の n 型有機半導体として、ホスフィンオキシド誘導体系化合物が有望であることが複素五員環モデル分子のキャリア移動度比較により見出された。また、ホスフィンオキシド誘導体は  $P=O$  結合が極めて強く、その結合エネルギーは約 500 kJ/mol にも及ぶ[2]。さらには、アルコールに対して安定的に溶解することが知られている有機化合物である。

アルコールは高分子の高純度化の際、貧溶媒として用いられ、アルコールに高分子は溶けにくいことが一般的に知られており、一般的な高分子はアルコール系溶媒に溶けにくい。このことから、有機 EL 素子作成の際に高分子発光層の上に製膜を行うことが可能な溶媒として、アルコール系溶媒が利用可能である。

ユニポーラー性電子輸送材料であり、かつアルコール系溶媒に可溶であるホスフィンオキシド誘導体を n 型有機半導体の基本骨格として採用することによって、高分子発光層上に湿式で製膜可能であり、かつ結合が安定しているために有機半導体としての性能劣化が起こりにくいと考えた。さらに、有機半導体としてキャリア移動を可能とするため、 $\pi$ 電子共役系の広がりを持ち、 $\pi$ 電子共役系の広がりを制御することにより占有電子軌道 (HOMO) と非占有電子軌道 (LUMO) のエネルギー差を制御可能であるトリアリールホスフィンオキシド誘導体に着目した。

以上のような着眼点から、まずホスフィンオキシドを基本骨格とする n 型有機半導体の合成を行うと共に、アルコール系溶媒からの湿式による製膜性改良のために多量化したホスフィンオキシド誘導体の合成を試みた。更には、これらの材料の有機半導体としての特性を評価するため、電子物性の測定を行い、有機 EL 用電子輸送材料としての評価を実施した。

### 3.2.1. ホスフィンオキシド誘導体の合成

有機 EL 用の n 型有機半導体として、ホスフィンオキシド誘導体のうち、比較的π電子共役系の広がりをコントロールしやすいトリアリアルホスフィンオキシド誘導体に着目し、図 3.1 のような基本的な合成方法にて合成を行った。

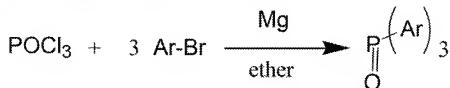


図 3.1 トリアリアルホスフィンオキシド誘導体の基本的な合成スキーム

また、トリアリアルホスフィンオキシド誘導体の多量化については、図 3.2～3.4 の 3 ステップの合成方法にて合成を行った。

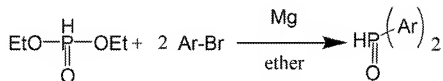


図 3.2 ジアリアルホスフィンオキシド（中間体 1）の合成スキーム

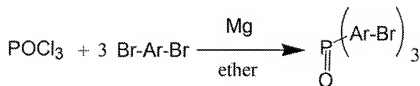


図 3.3 トリ（プロモアリアル）ホスフィンオキシド（中間体 2）の合成スキーム

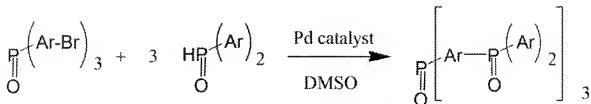


図 3.4 トリアリアルホスフィンオキシド多量体の合成スキーム

# (1) トリス (4-ビフェニル) ーホスフィンオキシド (TBPO) の合成

合成スキームを図 3.5 に示す。まず、4-ブロモビフェニルのグリニャール試薬を作成するため、窒素雰囲気下にて 4-ブロモビフェニル (MW=233.1) をテトラヒドロフラン (THF) に対して 1.2mol/L で溶解し、4-ブロモビフェニルと等モルのマグネシウム粉末と少量の THF の混合液へゆっくりと滴下した。マグネシウム粉末が完全に反応した後、塩化ホスホリル (MW=153.33) を 4-ブロモビフェニルに対して 4.5 分の 1 等モルと成るように量りとり、少量の THF に溶解させ、ゆっくりと滴下した。この後、一晩攪拌し、塩酸で中和した後、クロロホルム-水で抽出を行った。抽出したクロロホルム溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル粉末) にて、ヘキサン-クロロホルムにて分離した。分離した目的物をメタノール-トルエン混合溶媒にて再結晶し、白色結晶を得た。(MS (FAB):  $m/z=506$ )

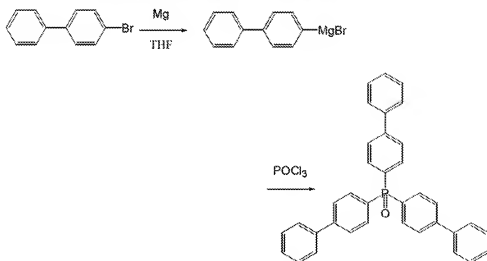


図 3.5 TBPO の合成スキーム

## (2) トリス (1-ナフチル) ホスフィンオキシド ( $\alpha$ -TNPO) の合成

合成スキームを図 3.6 に示す。まず、1-ブロモナフタレンのグリニャール試薬を作成するため、窒素雰囲気下にて 1-ブロモナフタレン (MW=207.07) を THF に対して 1.2mol/L で溶解し、1-ブロモナフタレンと等モルのマグネシウム粉末と少量の THF の混合液へゆっくりと滴下した。マグネシウム粉末が完全に反応した後、塩化ホスホリル (MW=153.33) を 4-ブロモビフェニルに対して 4.5 分の 1 等モルと成るように量りとり、少量の THF に溶解させ、ゆっくりと滴下した。この後、一晩攪拌し、塩酸で中和した後、クロロホルム-水で抽出を行った。抽出したクロロホルム溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮した後、カラムクロマトグラフィー (シリカゲル粉末) にて、ヘキサン-クロロホルムにて分離した。分離した目的物をメタノール-トルエン混合溶媒にて再結晶し、白色結晶を得た。(MS (FAB) :  $m/z=429$ )

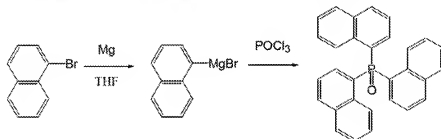


図 3.6  $\alpha$ -TNPO の合成スキーム

### (3) 4, 4' -ビス (ジフェニルホスフィニル) -ビフェニル (DPPO-BP) の合成

合成は2ステップで行った。まず、ジフェニルホスフィンオキシドを合成した。合成スキームを図 3.7 に示す。まず、窒素雰囲気下にてプロモベンゼン 17.2g (MW=157.01; 110mmol) を THF に対して 1.2mol/L で溶解し、マグネシウム粉末 2.4g (98.8mmol) と少量の THF の混合液へゆっくりと滴下した。マグネシウム粉末が完全に反応した後、-40℃に冷却し、垂リン酸ジエチル 5.18g (MW=138.10; 37.5mmol) を 3.5mol/L と成るように THF に溶解させたものをゆっくりと滴下し、一晚攪拌した。この後、塩酸で中和した後、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。濃縮溶液をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル) ヘキサン-クロロホルムにて分離した。分離した目的物をジエチルエーテルに溶解、冷却することによって再結晶し、3.57g (17.7mmol, 収率 47%) 白色結晶を得た。(MS (FAB): m/z=203)

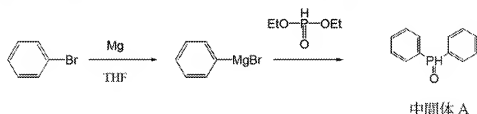


図 3.7 ジフェニルホスフィンオキシド (中間体 A) の合成

次に 4, 4' -ビス (ジフェニルホスフィニル) -ビフェニルの合成を図 3.8 に示す合成スキームにて合成を行った。窒素雰囲気下にて中間体 A を 4.04g (20mmol) と 4, 4' -ジプロモビフェニル 3.12g (MW=312; 10mmol) をジメチルスルホキシド溶媒に溶かし、酢酸パラジウム 89.8mg ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , MW=224.51; 0.4mmol), 1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン 247mg (dppp, MW=412.44; 0.6mmol), N-エチルジイソプロピルアミン 3.7mL を加えて、100℃で 2 日間程度反応させた。その溶液をクロロホルム-水で抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した。これをカラムクロマトグラフィー (シリカゲル) にて、ヘキサン-クロロホルムで展開し、目的物を分離した。分離した目的物をメタノール-トルエンで再結晶し、目的となる DPPO-BP 4.56g (8.22mmol, 収率 82%) の白色結晶を得た。(MS (FAB): m/z=555)

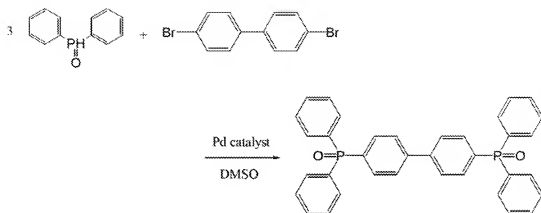


図 3.8 DPPO-BP の合成スキーム

#### (4) 1, 3, 5-トリス（ジフェニルホスフィニル）ーベンゼン（TDPPOB）の合成

合成は2ステップで行った。まず、ジフェニルホスフィンオキシドを合成した。合成スキームを図 3.9 に示す。まず、窒素雰囲気下にてプロモベンゼン 17.2g (MW=157.01; 110mmol) を THF に対して 1.2mol/L で溶解し、マグネシウム粉末 2.4g (98.8mmol) と少量の THF の混合液へゆっくりと滴下した。マグネシウム粉末が完全に反応した後、-40℃に冷却し、亜リン酸ジエチル 5.18g (MW=138.10; 37.5mmol) を 3.5mol/L と成るように THF に溶解させたものをゆっくりと滴下し、一晚攪拌した。この後、塩酸で中和した後、クロロホルムー水で抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。濃縮溶液をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル）ヘキサンークロロホルムにて分離した。分離した目的物をジエチルエーテルに溶解、冷却することによって再結晶し、3.57g (17.7mmol, 収率 47%) 白色結晶を得た。(MS (FAB): m/z=203)

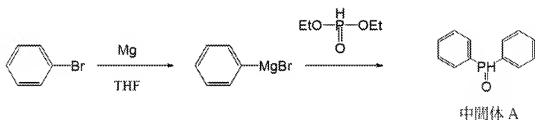


図 3.9 ジフェニルホスフィンオキシド（中間体 A）の合成

次に 1, 3, 5-トリス（ジフェニルホスフィニル）ーベンゼンの合成を図 3.10 に示す合成スキームにて合成を行った。窒素雰囲気下にて中間体 A を 1.21g (6mmol) と 1, 3, 5-トリプロモベンゼン 0.63g (MW=314.8; 2mmol) をジメチルスルホキシド溶媒に溶かし、Pd(OAc)<sub>2</sub> 93mg (MW=224.51; 0.41mmol), dppp 261mg (MW=412.44; 0.63mmol), N-エチルジイソプロピルアミン 3.7mL を加えて、100℃で 2 日間程度反応させた。その溶液をクロロホルムー水で抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した。これをカラムクロマトグラフィー（シリカゲル）にて、ヘキサンークロロホルムで展開し、目的物を分離した。分離した目的物をメタノールートルエンで再結晶し、目的となる TDPPOB 0.64g (0.94mmol, 収率 47%) の白色結晶を得た。(MS (FAB): m/z=679)



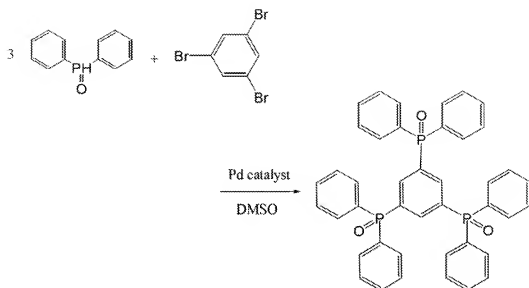


図 3.10 TDPPOB の合成スキーム

(5) 4, 4', 4''-トリス(ジフェニルホスフィニル)-トリフェニルホスフィンオキシド (TPPO-Burst) の合成

合成は3ステップで行った。まず、ジフェニルホスフィンオキシドを合成した。合成スキームを図 3.11 に示す。まず、窒素雰囲気下にてプロモベンゼン 17.2g (MW=157.01; 110mmol) を THF に対して 1.2mol/L で溶解し、マグネシウム粉末 2.4g (98.8mmol) と少量の THF の混合液へゆっくりと滴下した。マグネシウム粉末が完全に反応した後、-40℃に冷却し、亜リン酸ジエチル 5.18g (MW=138.10; 37.5mmol) を 3.5mol/L と成るように THF に溶解させたものをゆっくりと滴下し、一晩攪拌した。この後、塩酸で中和した後、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。濃縮溶液をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル)ヘキサノークロロホルムにて分離した。分離した目的物をジエチルエーテルに溶解、冷却することによって再結晶し、3.57g (17.7mmol, 収率 47%) 白色結晶を得た。(MS (FAB): m/z=203)

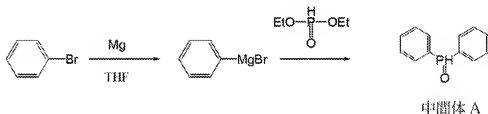


図 3.11 ジフェニルホスフィンオキシド (中間体 A) の合成

次に、トリ- (4-ブロモフェニル) -ホスフィンオキシド (中間体 B) を合成した。合成スキームを図 3.12 に示す。まず、窒素雰囲気下にて、パラジブロモベンゼン 26g (MW=235.90; 110mmol) を THF に対して 1.2mol/L で溶解し、マグネシウム粉末 2.4g (98.8mmol) と少量の THF の混合液へゆっくりと滴下した。マグネシウム粉末が完全に反応した後、塩化ホスホリル 4.6g (MW=153.33; 30mmol) をゆっくりと滴下した。滴下終了後に一晩攪拌したまま放置し、塩酸で処理した後、クロロホルム-水にて抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。これをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル)ヘキサノークロロホルムにて分離した。分離した目的物をメタノール-トルエンで再結晶し、目的となる中間体 B 5.21g (10.1mmol, 収率 34%) の白色結晶を得た。(MS (FAB): m/z=515)

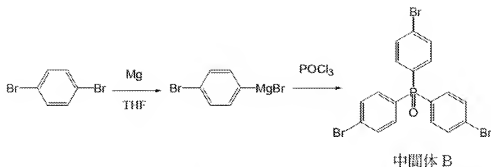


図 3.12 トリ(4-ブロモフェニル)ーホスフィンオキシド(中間体 B) 合成スキーム

最後に、中間体Aと中間体Bから目的となるTPPO-Burstを図 3.13 の合成スキームにて合成した。窒素雰囲気下にて中間体Aを 2.55g (12.6mmol) と中間体B 1.06g (2.06mmol) をジメチルスルホキシド溶媒に溶かし、Pd(OAc)<sub>2</sub> 93.3mg (MW=224.51 ; 0.416mmol), dppp 257mg (MW=412.44 ; 0.623mmol), N-エチルジイソプロピルアミン 3.7mLを加えて、100℃で2日間程度反応させた。その溶液をクロロホルム-水で抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した。これをカラムクロマトグラフィー(シリカゲル)にて、ヘキサン-クロロホルムで展開し、目的物を分離した。分離した目的物をメタノール-トルエンで再結晶し、目的となるTPPO-Burst 1.39g (1.58mmol, 収率 77%) の白色結晶を得た。(MS (FAB) : m/z=879)

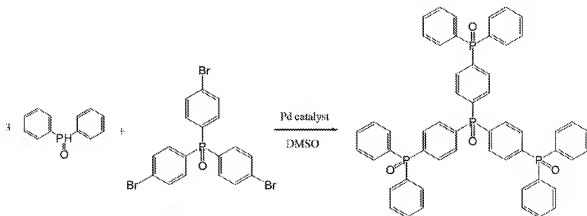


図 3.13 TPPO-Burst の合成スキーム

(6) 4, 4' -ビス (ジフェニルホスフィニル) -トリフェニルホスフィンオキシドの合成

合成は 3 ステップで行った。まず、ジフェニルホスフィンオキシドを合成した。合成スキームを図 3.14 に示す。まず、窒素雰囲気下にてプロモベンゼン 17.2g (MW = 157.01 ; 110mmol) を THF に対して 1.2mol/L で溶解し、マグネシウム粉末 2.4g (98.8mmol) と少量の THF の混合液へゆっくりと滴下した。マグネシウム粉末が完全に反応した後、-40℃に冷却し、亜リン酸ジエチル 5.18g (MW=138.10 ; 37.5mmol) を 3.5mol/L と成るように THF に溶解させたものをゆっくりと滴下し、一晩攪拌した。この後、塩酸で中和した後、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。濃縮溶液をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル) ヘキサン-クロロホルムにて分離した。分離した目的物をジエチルエーテルに溶解、冷却することによって再結晶し、3.57g (17.7mmol, 収率 47%) 白色結晶を得た。(MS (FAB) : m/z=203)

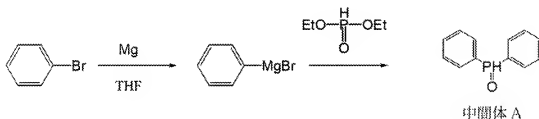
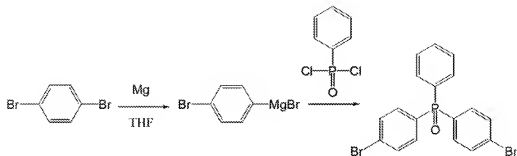


図 3.14 ジフェニルホスフィンオキシド (中間体 A) の合成

次に、ビス (4-ブロモフェニル) -フェニルホスフィンオキシド (中間体 C) の合成を行った。合成スキームを図 3.15 に示す。まず、パラジブロモプロモベンゼン 29.3g (MW=235.9; 124mmol) を THF に対して 1.2mol/L で溶解し、マグネシウム粉末 2.54g (105mmol) と少量の THF の混合液へゆっくりと滴下した。マグネシウム粉末が完全に反応した後、ジクロロフェニルホスフィンオキシド 6.99g (MW=195.08 ; 35.9mmol) を 3.5mol/L と成るようにジエチルエーテルに溶解させたものをゆっくりと滴下し、一晩攪拌した。この後、塩酸で中和した後、クロロホルム-水で抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮した。濃縮溶液をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル) ヘキサン-クロロホルムにて分離した。分離した目的物をジエチルエーテルに溶解、冷却することによって再結晶し、4.93g (11.3mmol, 収率 31.6%) 白色結晶を得た。(MS (FAB) : m/z=436)



中間体 C

図 3.15 ビスー（4-ブロモフェニル）ーフェニルホスフィンオキシド（中間体 C）の合成スキーム

最後に、中間体Aと中間体Cから目的となるTPPO-Trimerを図 3.16 の合成スキームにて合成した。窒素雰囲気下にて中間体Aを 4.48g (22.1mmol) と中間体C 2.42g (5.55mmol) をジメチルスルホキシド溶媒に溶かし、Pd(OAc)<sub>2</sub> 250mg (MW=224.51 ; 1.11mmol), dppp 688mg (MW=412.44 ; 1.67mmol), N-エチルジイソプロピルアミン 10mLを加えて、100℃で 2 日間程度反応させた。その溶液をクロロホルム-水で抽出し、クロロホルム溶液をロータリーエバポレーターで濃縮した。これをカラムクロマトグラフィー（シリカゲル）にて、ヘキサン-クロロホルムで展開し、目的物を分離した。分離した目的物をメタノール-トルエンで再結晶し、目的となるTPPO-Trimer 2.12g (3.12mmol, 収率 56%) の白色結晶を得た。(MS (FAB) : m/z=679)

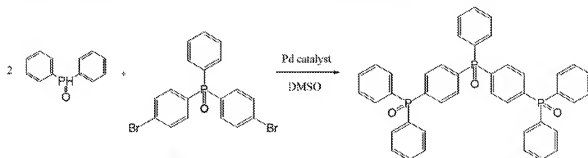


図 3.16 TPPO-Trimer の合成スキーム

### 3.2.2. ホスフィンオキシド誘導体の光学的特性と電子状態の把握

有機半導体材料におけるバンドギャップは、最高占有電子軌道（Highest Occupied Molecular Orbital；HOMO）と最低非占有電子軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital；LUMO）とのエネルギー差であり、これは吸収スペクトルの吸収端（吸収の立ち上がり）の波長エネルギーを測定することによって求められる。

また、キャリア移動の際には HOMO から電子を取り除くことによって有機半導体分子自身はカチオンラジカルとなる過程を経る。このため、HOMO のエネルギー準位はイオン化ポテンシャル (Ip) と同義である。また、同様に LUMO に対して電子を注入することによりアニオンラジカルが生成することによってキャリア移動が起こるため、このエネルギー準位は電子親和力 (Ea) と同義となる。

前節で合成したホスフィンオキシド誘導体の電子状態を把握するため、吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定し、これらのエネルギーギャップを評価した。また、TPPO-Burst については、HOMO 及び LUMO のエネルギー準位及び三重項励起状態のエネルギーギャップを詳しく解析評価するため、サイクリックボルタメトリ及び燐光スペクトル測定を行った。

### 3.2.2.1. ホスフィンオキシド誘導体の吸収スペクトル測定及びエネルギーギャップ評価

合成したホスフィンオキシド誘導体の吸収スペクトルは、有機溶媒に溶かした溶液を作成し、石英基板上にスピコート法を用いて作成した。作成した基板の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定し、吸収端から光学的エネルギーギャップを測定した。測定結果を以下に示す。

#### (1) TBPO

TBPO の吸収及び蛍光スペクトル測定結果を図 3.17 に示す。吸収端から求めた光学エネルギーギャップは  $E_g=4.69\text{eV}$  (264.4nm) であった。また、蛍光は 367nm をピークとする紫外一紫の発光を示した。

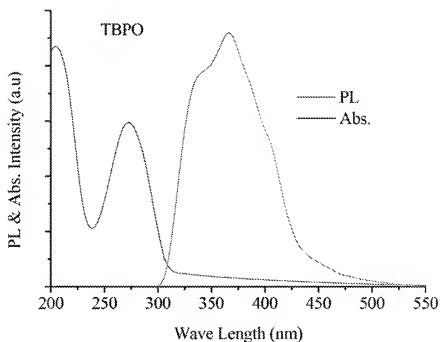


図 3.17 TBPO の吸収及び蛍光スペクトル

(2)  $\alpha$ -TNPO

$\alpha$ -TNPO の吸収及び蛍光スペクトル測定結果を図 3.18 に示す。吸収端から求めた光学エネルギーギャップは  $E_g=3.79\text{eV}$  (327.4nm) であった。また、蛍光は 382nm をピークとする紫色の発光を示した。

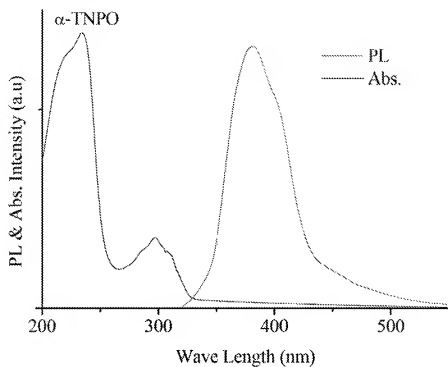


図 3.18  $\alpha$ -TNPO の吸収及び蛍光スペクトル



### (3) TPPO-Trimer

TPPO-Trimer の吸収及び蛍光スペクトル測定結果を図 3.19 に示す。吸収端から求めた光学エネルギーギャップは  $E_g=4.03\text{eV}$  (327.4nm) であった。また、蛍光は 306nm をピークとする紫外発光を示した。

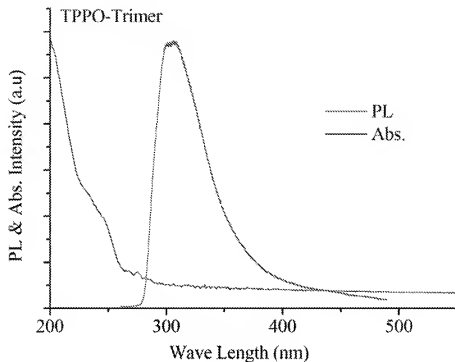


図 3.19 TPPO-Trimer の吸収及び蛍光スペクトル

### 3.2.2.2. ホスフィンオキシド誘導体の光学エネルギーギャップ

今回合成したホスフィンオキシド誘導体の光学エネルギーギャップをまとめたものを表 3.2 に示す。従来から知られている OXD-7 や BCP などの電子輸送材料に比べ、ホスフィンオキシド誘導体のエネルギーギャップは広いことがわかる。また、ホスフィンオキシド誘導体の発光は紫外～紫領域に見られることが分かる。

表 3.2 ホスフィンオキシド誘導体と他の電子輸送材料のエネルギーギャップ

Sample name	Energy gap (eV)	PL peak (nm)
TBPO	4.69	367
a-TNPO	3.79	382
TPPO-Trimer	4.03	306
TPPO-Burst	4.26	326
OXD-7	3.6	-
BCP	3.7	-

### 3.2.2.3. TPPO-Burst の光学的特性と電子状態

TPPO-Burst の HOMO-LUMO エネルギー準位や三重項エネルギー準位を詳しく評価するため、吸収スペクトル及び蛍光、燐光スペクトル測定を行った (図 3.20)。吸収スペクトルは、石英基板上にイソプロピルアルコールに溶かした TPPO-Burst を滴下し、スピコート法により作成した薄膜を使用した。また、蛍光及び燐光スペクトルの測定も同様にしてサンプルを作成した。

この材料の HOMO-LUMO エネルギー差 (エネルギーギャップ) は、吸収スペクトルの吸収端から求めることが出来、その値は 4.26eV であった。また、三重項状態のエネルギーギャップは、燐光スペクトルの発光ピークから求めることが出来、その値は 2.64eV であった。また TPPO-Burst は、326nm と 379nm にピークを持つ紫外-紫発光スペクトルが得られた。これは、ワイドエネルギーギャップを持つ電子輸送性、ホールブロック性材料として知られる材料のエネルギーギャップ：オキサジアゾール誘導体 (OXD-7) : 3.6eV、バソクブロイン (BCP) : 3.7eV、よりも広いエネルギーギャップを持つことがわかった。

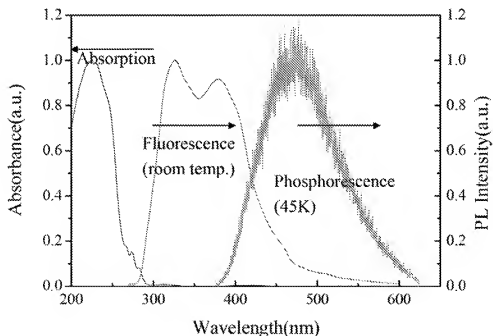


図 3.20 TPPO-Burst の吸収、発光 (蛍光、燐光) スペクトル

さらに、イオン化ポテンシャル ( $I_p$ ) を測定するため、TPPO-Burst 薄膜を光電子分光法を用いて測定を行ったが、測定装置の測定限界である 6.8eV まで光電効果に伴う有意な信号が見られなかった。このような結果から、TPPO-Burst は少なくとも 6.5eV 以上の  $I_p$  を持つと予測されるが、正確な  $I_p$  を測定することはできなかった。

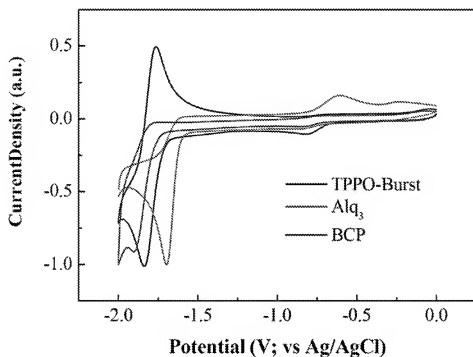


図 3.21 TPPO-Burst, Alq3, BCP のサイクリックボルタモグラム

光電子分光法での電子親和力評価が行えなかったため、電気化学的手法（サイクリックボルタンメトリー）を用いて電子親和力 ( $E_a$ ) の評価を行った。TPPO-Burst 及び  $E_a$  が既に報告されている  $Alq_3$ , BCP を支持電解質であるテトラブチルアンモニウム・テトラフルオロボレート ( $TBA \cdot BF_4$ ) と共に、ジメチルホルムアミド (DMF) にそれぞれ、2mM/L, 1M/L となるように溶解させ、サイクリックボルタンメトリーにより測定した結果を図 3.21 に示す。還元電位 ( $E_{1/2}^{Red}$ ) から、式 3.1 を用い計算により  $E_a$  を求めた[3]。

$$E_a = E_{1/2}^{Red} + 4.52 \quad \dots \text{式 3.1}$$

式 3.1 より求めた TPPO-Burst の  $E_a$  は 2.74eV であった。しかしながら、この計算結果

は、溶液状態での結果であり、薄膜状態とは異なると考えられる。このため、 $E_a$ が既知である $Alq_3$  ( $E_a=3.1\text{eV}$ )、BCP ( $E_a=2.8\text{eV}$ ) の還元電位の中間にTPPO-Burstの還元電位があることから、TPPO-Burstの $E_a$ を  $3.0\text{eV}$ と予測した。また、TPPO-Burst薄膜の吸収スペクトルから算出した光学エネルギーギャップ  $4.26\text{eV}$ と $E_a$ の予測値から、イオン化ポテンシャル： $I_p$ を算出し、約  $7\text{eV}$ という値を得た。

このように TPPO-Burst は非常に広いエネルギーギャップを持つと共に、高いイオン化ポテンシャルを持ち、有機 EL 用電子輸送材料として適した電子状態を持つ有機半導体であることがわかった。

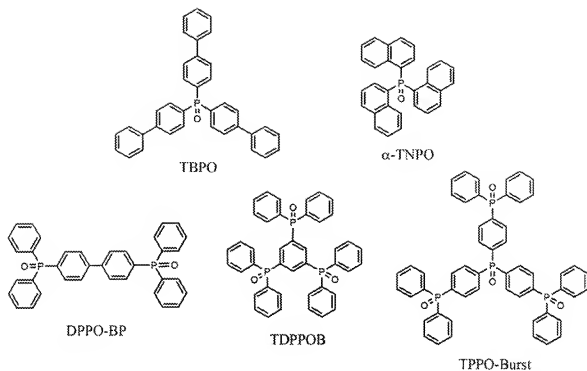
近年、このような広いエネルギーギャップを持つことから、ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料は、有機 EL 用キャリア輸送材料のみならず青色磷光発光有機 EL 用ホスト材料として着目されつつある[4][5]。

#### 3.2.2.4. ホスフィンオキシド誘導体の電子輸送特性のAlq<sub>3</sub>との比較

前述の複素五員環化合物であるホスフォール誘導体が、電子輸送性だけを持つユニポーラー性キャリア輸送材料であることは、TOF法を用いたキャリア移動度評価結果によって明らかとなった。また、前節までで合成したホスフィンオキシド誘導体は、吸収スペクトルから広いエネルギーギャップを持つことが分かった。このホスフィンオキシド誘導体が、電子輸送性だけを持つユニポーラー性キャリア輸送材料でありホールブロック能を有し、かつ広いエネルギーギャップを持つことから発光層への励起子閉じ込め効果をもつものと期待される。このことを実証するため、簡単な有機EL素子を作成し、ホスフィンオキシド誘導体が電子輸送材料として十分な電子輸送性があるかについて、従来から電子輸送材料として活用されているAlq<sub>3</sub>との比較試験を実施した。

図 3.22 のような簡単な有機 EL 素子を真空蒸着法を用いて作成し、その電圧－電流特性を測定した。測定結果を図 3.23 に示す。

図 3.23 に示すとおり、TDPPOB を除き駆動電圧に対する電流密度の立ち上がりは Alq<sub>3</sub> に比べ低電圧であった。この結果により、ホスフィンオキシド誘導体が有機 EL 用電子輸送材料として高い能力を持つものと期待できる。



<b>MgAg cathode (100nm)</b>
<b>PO Derivatives (30nm)</b>
<b>Alq<sub>3</sub> (20nm)</b>
<b>TPD (50nm)</b>
<b>ITO/glass substrate</b>

<b>MgAg cathode (100nm)</b>
<b>Alq<sub>3</sub> (50nm)</b>
<b>TPD (50nm)</b>
<b>ITO/glass substrate</b>

図 3.22 使用したホスフィンオキシド誘導体と試作した有機 EL 素子の素子構造

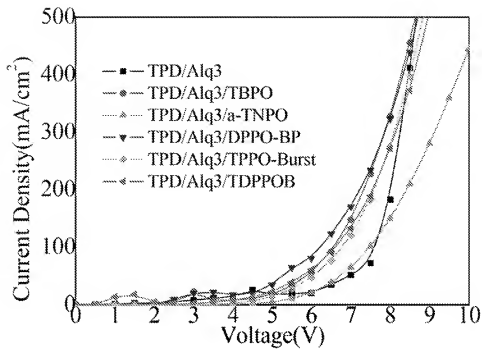


図 3.23 ホスフィンオキシド誘導体と Alq3 との電子輸送特性の違い



### 3.3. 高効率全湿式有機 EL 素子の開発

有機 EL 素子は 1 章で述べたとおり、薄型ディスプレイとしての実用化が検討されており、LCD や PDP よりも 1) 反応速度が速いため動画再生に適している、2) 低電圧直流電源での駆動が可能、3) 機能部分が  $1\mu\text{m}$  以下であり非常に薄型、4) 自発光型ディスプレイであるため視認性が高いなどのメリットがある。しかしながら、現在実用化されている乾式法による有機 EL 素子製造プロセスでは、大画面化が困難であり、湿式作成方式を採用する必要がある。このため、高分子を発光材料とする有機 EL 素子が試作されているものの[6][7]、金属電極に反応性の高いアルカリ土類金属を用いなければならぬことや積層の際に下層の高分子を再溶解してしまうために、ヘテロ接合を採用することが困難などの問題を抱えていた。この問題を解消するため、Book らによってホール注入層としてポリエチレンジオキチルチオフェン-ポリスチレンスルホネート (PEDOT-PSS) を水溶液から製膜することによって、上層の発光層で使用するテトラヒドロフランなどの有機溶媒に再溶解しないホール注入層が開発されたことによって全湿式での多層化が始まった[8]。またさらに n 型有機半導体に高分子電解質を採用し、水溶液や有機酸溶液を溶媒として用いたヘテロ接合型の全湿式作成方式による有機 EL 素子が試作されている[9]・[11]。しかしながら、製膜性の問題や n 型有機半導体自身の性能の問題で外部量子効率は最高でも 6%程度にとどまっており、乾式法を用いた有機 EL 素子に比べ半分以下の外部量子効率しか達成できていない。

今回試作したホスフィンオキシド誘導体のうち、湿式作成法に最適化したホスフィンオキシド誘導体である 4, 4', 4" -トリス (ジフェニルホスフィニル) -トリフェニルホスフィンオキシド (TPPO-Burst) を電子輸送材料として用い、緑色、青色、赤色の有機 EL 素子を試作すると共に、乾式法と湿式法双方による有機 EL 素子としての特性の違いや、湿式法における製膜性と使用するアルコール系溶媒の沸点との相関関係について把握し、全湿式有機 EL 素子の高効率化の検討を行った。

### 3.3.1. 全湿式作成方式による高効率緑色発光有機 EL 素子の開発

#### 3.3.1.1. 緑色発光材料濃度の違いによる有機 EL 素子特性への影響

緑色発光材料として燐光発光する*fac*-トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III) ( $\text{Ir(ppy)}_3$ ) をホストポリマーであるポリ- (9-ビニルカルバゾール) (PVCz) に分子分散させた発光層を用い[12], 正孔注入層にはポリエチレンジオクチルチオフェン-ポリスチレンスルホネート (PEDOT-PSS), 電子輸送層に合成したホスフィンオキシド誘導体であるTPPO-Burstを用いた全湿式有機EL素子を試作した。まず, この有機EL素子試作実験では, ホストポリマーに対する発光材料濃度を最適化することを目的とし, 発光材料濃度を 5wt% から 10wt% の間で発光材料濃度を変化させ, 有機EL素子特性評価を行った。

アルカリ性洗剤及びアセトン煮沸洗浄を行ったITOガラス基板上に, PEDOT-PSS水溶液からスピンコート法にて 3000 回転/分, 180 秒の条件で 45nm を製膜した。定温乾燥機にて 105℃, 1 時間乾燥した後, さらにテトラヒドロフラン(THF)にPVCz 14g/L,  $\text{Ir(ppy)}_3$  をPVCzに対して 5.0, 6.8, 8.6, 10.0wt% と成るように溶解した溶液を用い, スピンコート法にて 5000 回転/分, 30 秒の条件で 60nm 製膜し定温乾燥機にて 85℃, 1 時間乾燥した。さらに, TPPO-Burstを 16g/L と成るようにイソプロピルアルコールに溶かした溶液を用い, スピンコート法にて 3000 回転/分, 30 秒の条件で 30nm と成るように製膜し, 定温乾燥機にて 95℃, 1 時間乾燥した。このようにして 3 層の積層構造とした有機薄膜を真空蒸着装置にセットし,  $5 \sim 8 \times 10^{-6}$  Pa の圧力下でフッ化リチウム ( $\text{LiF}$ ) を蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 0.5nm, アルミニウム (Al) を蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 100nm 形成することによって, 有機層のすべてを湿式法にて作成した有機EL素子を試作した。試作した有機EL素子の素子構造を図 3.24 に, また, 使用した材料を図 3.25 に示す。

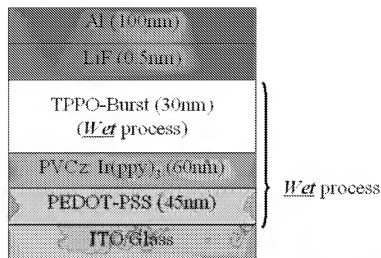


図 3.24 試作した緑色発光全湿式有機 EL 素子の素子構造

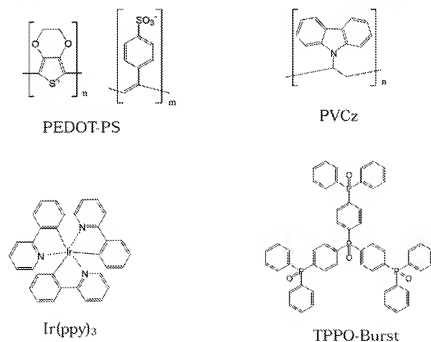


図 3.25 緑色発光全湿式有機 EL 素子に使用した材料の化学構造

このようにして試作した緑色発光全湿式有機EL素子の駆動電圧－輝度，電流密度特性を図 3.26，電流密度－輝度，電流効率特性を図 3.27 に示す。また，発光材料濃度毎の最高電流効率，その時の輝度，電流密度，駆動電圧を表にまとめたものを表 3.3 に示す。駆動電圧に対する電流密度では，Ir(ppy)<sub>3</sub>濃度を 5.0wt%から 6.8wt%に上昇させること

によって最も高くなり、さらに濃度を上昇させるにつれ、電流密度の低下が起こることが図 3.26 からわかる。これは、 $\text{Ir(ppy)}_3$  が電子輸送性のみを持つユニポーラー性キャリア輸送材料として働くため[13]、 $\text{Ir(ppy)}_3$  低濃度領域では電子輸送層である TPPO-Burst 層から発光層である PVCz: $\text{Ir(ppy)}_3$  層へ効率的に電子の注入が行われ、かつ、ホール移動度の低下もさほど起こっていない状況であるが、 $\text{Ir(ppy)}_3$  濃度の上昇に伴い発光層である PVCz: $\text{Ir(ppy)}_3$  層のホール移動度が低下し、電子とホールの注入バランスが崩れるため電流密度の低下が起こると考えられる。また、電流効率は 6.8wt% と 8.6wt% をドーピングした有機 EL 素子がほぼ同じ効率を示した。発光材料濃度を 10wt% まで増加した素子では、効率が低下する傾向が見られた。これは、濃度消光による発光効率の低下であるものと考えられる。

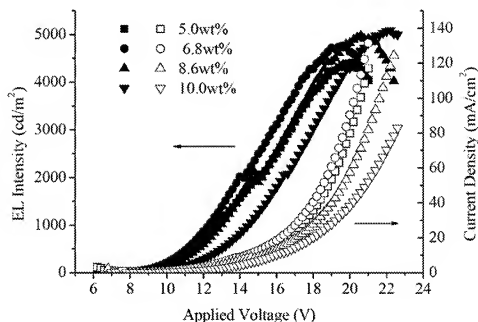


図 3.26 試作した緑色発光全湿式有機 EL 素子の駆動電圧－輝度、電流密度特性

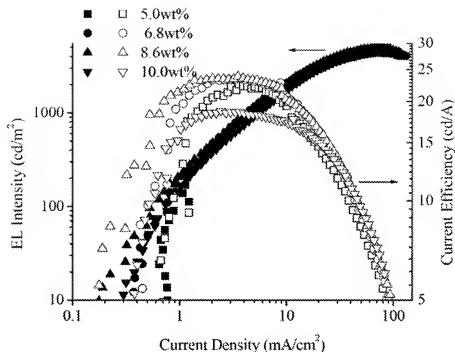


図 3.27 試作した緑色発光全湿式有機 EL 素子の電流密度－輝度，電流効率特性

表 3.3 発光材料濃度と有機 EL 素子特性の比較

Dope concentration (wt% vs PVCz)	$\eta_{\max}$ (cd/A)	$L$ (cd/m <sup>2</sup> )	$J$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E$ (V)
5.0	22.6	818	3.63	12.2
6.8	23.5	873	3.71	12.0
8.6	23.8	842	3.53	12.6
10.0	18.7	455	2.43	12.8

発光層で生成した励起子の励起エネルギー移動を模式的に表した図を図 3.28 に示す。ホール電子の再結合により PVCz 分子上で励起子が生成され、その励起エネルギーがさらにエネルギー準位の低い Ir(ppy)<sub>3</sub> へ移動する。このとき、陰極に近い TPPO-Burst は PVCz よりも高いエネルギー準位を持つため、励起子が電子輸送層へ逆流することを防ぎ、励起子閉じこめ効果もあることがわかる。このように、TPPO-Burst を有機 EL 素子の電子輸送層として用いることによって、ホール閉じこめ効果と励起子閉じこめ効果があるために、高い電流効率を得られているものと考えられる。

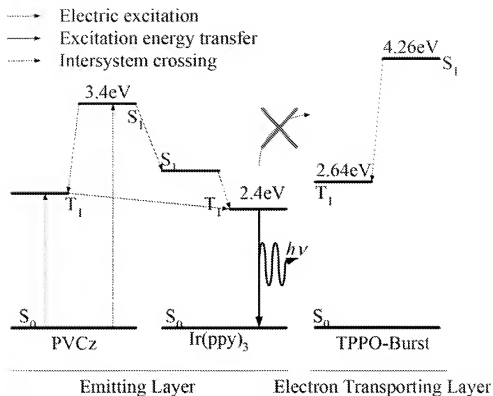


図 3.28 試作した有機 EL 素子における生成した励起エネルギーの移動模式図

### 3.3.1.2. 使用溶媒の沸点の違いによる製膜状態の変化と有機 EL 素子特性への影響

前節の通り、TPPO-Burst を電子輸送層に用いることによって、全湿式において高い電流効率を示す有機 EL 素子が試作できることがわかった。しかしながら、湿式では有機薄膜を数十ナノメートルという超薄膜にするため、その膜質が有機 EL 素子として十分な平坦性を持つことが必要となる。このため、実際の有機 EL 素子を作成し、その有機薄膜上の表面状態を原子間力顕微鏡 (AFM; コンタクトモードにて測定) を用いて表面状態の把握を行った。また同時に、その薄膜表面の算術平均粗さ (Ra) を測定した。

今回、表面状態把握の為に試作した積層有機薄膜の模式図を図 3.29 に示す。アルカリ性洗剤及びアセトン煮沸洗浄を行った ITO ガラス基板上に、PEDOT-PSS 水溶液からスピンコート法にて 3000 回転/分、180 秒の条件で 45nm を製膜した。定温乾燥機にて 105℃、1 時間乾燥した後、さらにテトラヒドロフラン (THF) に PVCz 14g/L、Ir(ppy)<sub>3</sub> を PVCz に対して 6.8wt% と成るように溶解した溶液を用い、スピンコート法にて 5000 回転/分、30 秒の条件で 60nm 製膜し定温乾燥機にて 85℃、1 時間乾燥した。さらに、TPPO-Burst を 16g/L と成るようにメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールに溶かした溶液を用い、スピンコート法にて 3000 回転/分、30 秒の条件で 30nm と成るように製膜し、定温乾燥機にてそれぞれの溶媒沸点から約 10℃ 高い温度にて 1 時間乾燥した。また、対照として、TPPO-Burst 層のみを真空蒸着法にて 30nm 形成した試料も作成した。

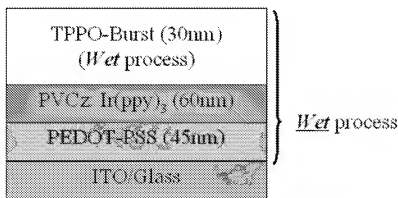


図 3.29 試作した積層有機薄膜の構造図

試作した積層有機薄膜表面の AFM 像を図 3.30～3.33 に示す。湿式法で作成した薄膜の表面状態は、メタノールを TPPO-Burst の溶媒として用いたもの以外は、Ra が 0.5nm 以下と非常に滑らかな表面状態であった。また、乾式法の Ra=0.5nm と比べ同程度の滑らかな薄膜が形成されており、有機 EL 素子として十分な平滑性を持つことがわかった。

なお、メタノールを溶媒に用いた場合、沸点が低くスピンコート法による製膜中に溶媒が乾燥をはじめ、表面が粗くなるものと考えられる。

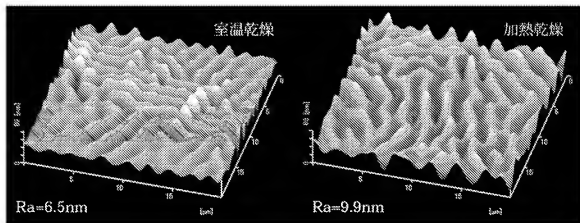


図 3.30 メタノールを使用した TPPO-Burst 表面の AFM 像

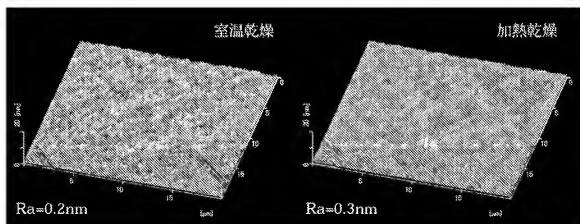


図 3.31 エタノールを使用した TPPO-Burst 表面の AFM 像

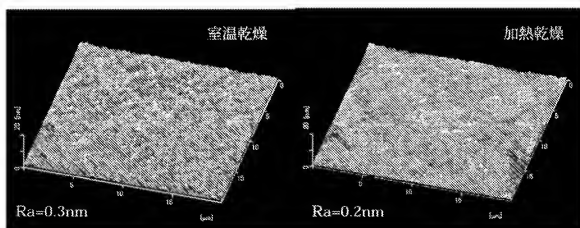


図 3.32 イソプロピルアルコールを使用した TPPO-Burst 表面の AFM 像



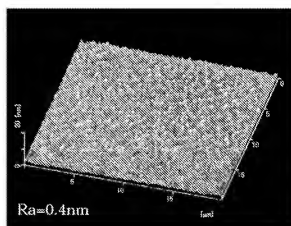


図 3.33 真空蒸着法を用いて製膜した TPPO-Burst 表面の AFM 像

### 3.3.1.3. 従来型の電子輸送層と TPPO-Burst との有機 EL 素子特性の比較

次に、TPPO-Burstと他の材料との比較を行うため、ホールブロック層としてBCP、電子輸送層としてAlq<sub>3</sub>を用いた一部乾式法で作成した有機EL素子[12]と、TPPO-Burstを電子輸送層として用いた全湿式有機EL素子との特性比較を行った。

まず、アルカリ性洗剤及びアセトン煮沸洗浄を行ったITOガラス基板上に、PEDOT-PSS水溶液からスピニング法にて 3000 回転/分、180 秒の条件で 45nmを製膜した。定温乾燥機にて 105℃、1 時間乾燥した後、さらにテトラヒドロフラン (THF) に PVCz 14g/L、Ir(ppy)<sub>3</sub>をPVCzに対して 6.8wt%と成るように溶解した溶液を用い、スピニング法にて 5000 回転/分、30 秒の条件で 60nm製膜し定温乾燥機にて 85℃、1 時間乾燥した。さらに、TPPO-Burstを 16g/Lと成るようにイソプロピルアルコールに溶かした溶液を用い、スピニング法にて 3000 回転/分、30 秒の条件で 30nmと成るように製膜し、定温乾燥機にて 95℃、1 時間乾燥した。このようにして 3 層の積層構造とした有機薄膜を真空蒸着装置にセットし、 $5\sim 8\times 10^{-5}$ Paの圧力下でフッ化リチウム (LiF) を蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 0.5nm、アルミニウム (Al) を蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 100nm形成することによって、有機層のすべてを湿式法にて作成した有機EL素子を試作した。対照として、TPPO-Burst層をBCP/Alq<sub>3</sub>とし、それぞれを真空蒸着法により蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 5nm、30nm蒸着した有機EL素子を作成した。作成した有機EL素子の素子構造を図 3.34 に、使用した有機半導体材料の化学構造を図 3.35 に示す。

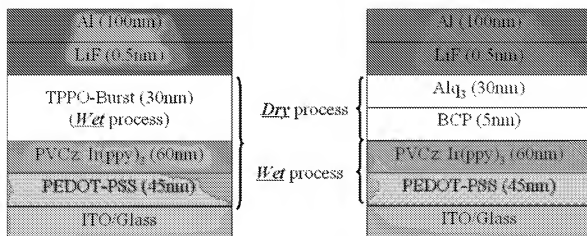


図 3.34 試作した有機 EL 素子の素子構造

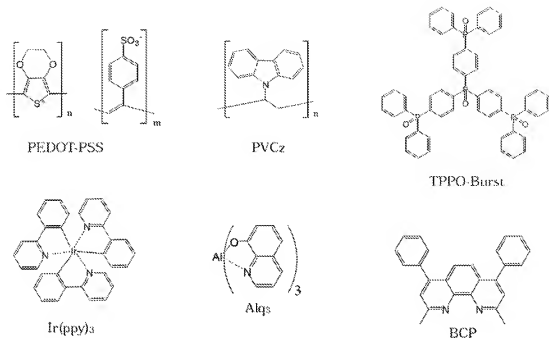


図 3.35 試作した有機 EL 素子に使用した有機半導体材料の化学構造

このようにして試作した緑色発光全湿式有機EL素子の駆動電圧－輝度特性を図 3.36, 電流密度－輝度, 外部量子効率特性を図 3.37 に示す。駆動電圧に対する輝度特性では, TPPO-Burstを電子輸送層に用いたものよりも, BCP/Alq<sub>3</sub>をホールブロック層/電子輸送層として用いたものの方が低電圧での駆動が可能であることがわかる。それぞれの最高輝度は, TPPO-Burstを用いたものが 15080cd/m<sup>2</sup> (駆動電圧 22V, 電流密度 106.3mA/cm<sup>2</sup>), BCP/Alq<sub>3</sub>を用いたものが 8080cd/m<sup>2</sup> (駆動電圧 17.2V, 電流密度 172.3mA/cm<sup>2</sup>) であった。

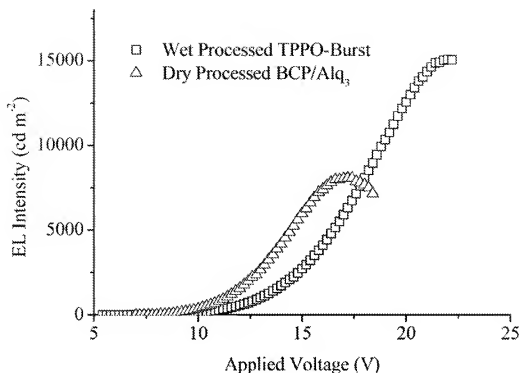


図 3.36 試作した緑色発光有機 EL 素子の駆動電圧－輝度特性

外部量子効率では、TPPO-Burstを電子輸送層に用いたものの方が、BCP/Alq<sub>3</sub>をホールブロック層/電子輸送層として用いたものに比べて高い効率を示すことが図 3.37 からわかる。それぞれの最高外部量子効率は、TPPO-Burstを用いたものが 11.6% (駆動電圧 9V, 電流密度 0.14mA/cm<sup>2</sup>, 発光輝度 57.4cd/m<sup>2</sup>), BCP/Alq<sub>3</sub>を用いたものが 4.0% (駆動電圧 9.4V, 電流密度 1.5mA/cm<sup>2</sup>, 発光輝度 211.3cd/m<sup>2</sup>) であった。これは、TPPO-Burstを用いた素子のほうがホールー電子の注入バランスが良く、効率的に発光層でのホールー電子の再結合が起こったためであると考えられる。

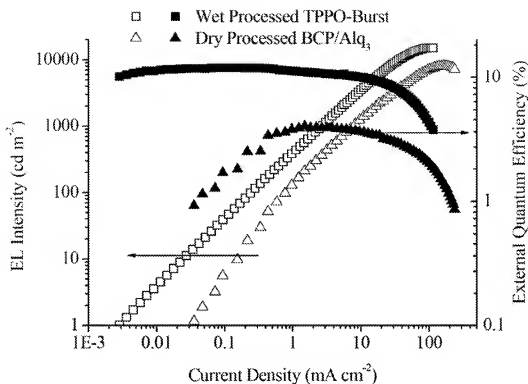


図 3.37 試作した緑色発光有機 EL 素子の電流密度－輝度，外部量子効率特性

また，100  $\text{cd/m}^2$ での発光スペクトルを図 3.38 に示す。TPPO-Burstを電子輸送層に用いたもの，BCP/Alq<sub>3</sub>をホールブロック層/電子輸送層として用いたもの双方とも，515nm をピークとする緑色発光が得られ，発光材料であるIr(ppy)<sub>3</sub>からの発光である事が確認された。

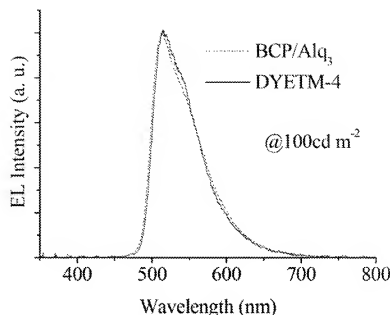


図 3.38 試作した有機EL素子のELスペクトル

試作した有機EL素子のエネルギーダイアグラムを図 3.39 に示す。試作した有機EL素子において、電子は、LiF/Al陰極からTPPO-Burst若しくはBCP/Alq<sub>3</sub>、PVCzへと障壁を乗り越えながら注入される。またホールはITOからPEDOT-PSS、さらにPVCzと障壁を乗り越えながらキャリア移動が行われる。双方の素子において、発光層であるPVCzからさらに陰極側であるTPPO-BurstまたはBCP/Alq<sub>3</sub>へのホール注入はエネルギー障壁が 1eV以上有り、起こらないものと考えられる。このため、発光層であるPVCz層にキャリアが閉じ込められ、ホール—電子の再結合が効率よく発光層で行われるために、高い発光効率が実現できているものと考えられる。駆動電圧の違いは、電子移動度がTPPO-BurstよりもBCP/Alq<sub>3</sub>のほうが高く、BCP/Alq<sub>3</sub>を用いた素子のほうが電子がスムーズに注入できたためであると考えられる。このため、発光効率ではキャリアの注入バランスがBCP/Alq<sub>3</sub>を用いた素子の方が電子過多となり、発光効率低下を招いたものと考えられる。また、TPPO-Burstの三重項エネルギーギャップが 2.64eVと発光材料であるIr(ppy)<sub>3</sub>よりも広い三重項エネルギーギャップを持つため、発光層から電子輸送層へのバックトランスファーが起こらず、高い発光効率を得ることが出来たものと考えられる。

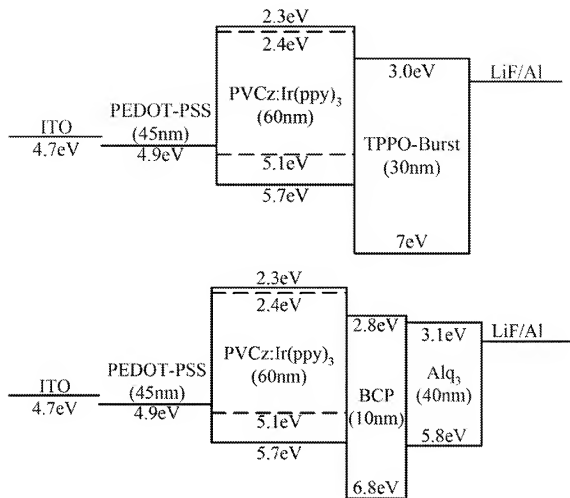


図 3.39 試作した緑色発光全湿式有機 EL 素子のエネルギーダイアグラム

### 3.3.1.4. 湿式及び乾式の作成方式の違いによる有機 EL 素子特性への影響

さらに、正孔注入層および発光層は前節のままで、電子注入層のみの作成方法を乾式法および湿式法の双方で作成した有機 EL 素子を試作し、その特性比較を行った。

まず、アルカリ性洗剤及びアセトン煮沸洗浄を行ったITOガラス基板上に、PEDOT-PSS水溶液からスピコート法にて 3000 回転/分、180 秒の条件で 45nm を製膜した。定温乾燥機にて 105℃、1 時間乾燥した後、さらにテトラヒドロフラン (THF) に PVCz 14g/L、Ir(ppy)<sub>3</sub> を PVCz に対して 6.8wt% と成るように溶解した溶液を用い、スピコート法にて 5000 回転/分、30 秒の条件で 60nm 製膜し定温乾燥機にて 85℃、1 時間乾燥した。さらに、TPPO-Burst を 16g/L と成るようにイソプロピルアルコールに溶かした溶液を用い、スピコート法にて 3000 回転/分、30 秒の条件で 30nm と成るように製膜し、定温乾燥機にて 95℃、1 時間乾燥した。このようにして 3 層の積層構造とした有機薄膜を真空蒸着装置にセットし、 $5 \sim 8 \times 10^{-5}$  Pa の圧力下でフッ化リチウム (LiF) を蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 0.5nm、アルミニウム (Al) を蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 100nm 形成することによって、有機層のすべてを湿式法にて作成した有機 EL 素子を試作した。対照として、TPPO-Burst 層を真空蒸着法により蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 30nm 蒸着した有機 EL 素子を作成した。作成した有機 EL 素子の素子構造を図 3.40 に示す。

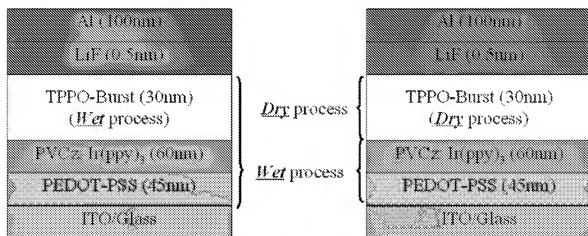


図 3.40 試作した乾式および湿式作成方式による有機 EL 素子構造



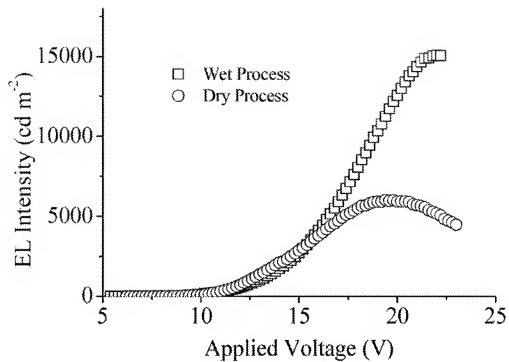


図 3.41 試作した緑色発光有機 EL 素子の駆動電圧－輝度特性

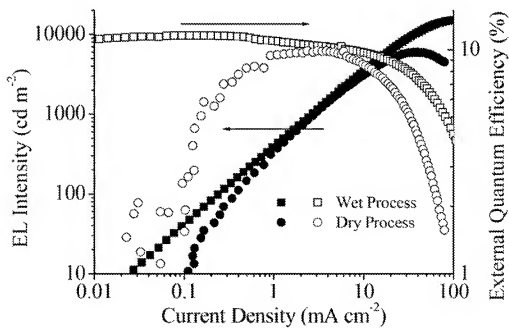


図 3.42 試作した緑色発光有機 EL 素子の電流密度－輝度，外部量子効率特性

このようにして試作した緑色発光全湿式有機EL素子の駆動電圧－輝度特性を図 3.41、電流密度－輝度、外部量子効率特性を図 3.42 に示す。それぞれの最高輝度は、TPPO-Burstを湿式で作成したものが  $15080\text{cd/m}^2$ （駆動電圧 22V、電流密度  $106.3\text{mA/cm}^2$ ）、乾式で作成したものが  $6010\text{cd/m}^2$ （駆動電圧 19.4V、電流密度  $36.1\text{mA/cm}^2$ ）であった。駆動電圧では、TPPO-Burst層を乾式で作成したもののほうが、低電圧領域（11～15V付近）では低電圧駆動するものの、それ以上の駆動電圧では湿式でTPPO-Burst層を作成したもののほうが高い輝度を示すことがわかる。それぞれの最高外部量子効率は、TPPO-Burstを湿式で作成したものが 11.6%（駆動電圧 9V、電流密度  $0.14\text{mA/cm}^2$ 、発光輝度  $57.4\text{cd/m}^2$ ）、乾式で作成したものが 9.9%（駆動電圧 12.6V、電流密度  $3.1\text{mA/cm}^2$ 、発光輝度  $1088\text{cd/m}^2$ ）であった。また、電流密度に対する輝度、外部量子効率においては、TPPO-Burst層を乾式で作成した素子では低電流領域で発光に寄与しない電流が流れ、発光効率低下を招いていることがわかる。これは、発光層等の作成の際の残存溶媒が原因となり、発光に寄与しない電流が流れているものと推測される。また、高電流密度領域では、 $4\text{mA/cm}^2$ 付近で発光に寄与しない電流が流れなくなり、すべてを湿式で作成した有機EL素子とほぼ同程度まで発光効率が上昇したものの、さらに高電流密度領域では発光効率の急激な低下が見られた。これは、TPPO-Burst層を湿式で作成した方が、発光層と電子輸送層との密着性が改善されたために効率の上昇が見られたものと考えられる。湿式では、材料を一度溶媒に溶解させた状態から乾燥により製膜しており、発光層上で電子輸送層のモルフォロジーが発光層に合わせて変化するため、乾式のように気体となった有機材料分子が基板上に付着する時に起こるモルフォロジー変化よりも、より発光層に合った変化を起こすためであると考えられる。

### 3.3.2. 全湿式作成方式による高効率青色発光有機 EL 素子の開発

前節までの発光層に青色燐光発光材料であるビス[ (4, 6-ジフルオロフェニル) -ビリジナト- $N$ ,  $C^2$  ] (ピコリネート) イリジウム (III) (FIrpic) をドーブすることによって、発光色を青色とし、電子輸送層には開発したTPPO-Burstを用いた全湿式有機EL素子を試作し、その発光材料ドーブ濃度による発光特性について評価を行った。

まず、アルカリ性洗剤及びアセトン煮沸洗浄を行ったITOガラス基板上に、PEDOT-PSS水溶液からスピンコート法にて 3000 回転/分、180 秒の条件で 45nmを製膜した。定温乾燥機にて 105℃, 1 時間乾燥した後、さらにテトラヒドロフラン (THF) にPVCz 14g/L, FIrpicをPVCzに対して 10, 20, 30, 40wt%と成るように溶解した溶液を用い、スピンコート法にて 5000 回転/分、30 秒の条件で約 60nm製膜し定温乾燥機にて 85℃, 1 時間乾燥した。さらに、TPPO-Burstを 16g/Lと成るようにイソプロピルアルコールに溶かした溶液を用い、スピンコート法にて 3000 回転/分、30 秒の条件で 30nmと成るように製膜し、定温乾燥機にて 95℃, 1 時間乾燥した。このようにして 3 層の積層構造とした有機薄膜を真空蒸着装置にセットし、 $5\sim 8\times 10^{-5}$ Paの圧力下でフッ化リチウム (LiF) を蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 0.5nm, アルミニウム (Al) を蒸着速度 0.01~0.02nm/秒にて 100nm形成することによって、有機層のすべてを湿式法にて作成した有機EL素子を試作した。試作した青色発光全湿式有機EL素子の素子構造を図 3.43 に示す。また、使用した有機半導体材料の化学構造を図 3.44 に示す。

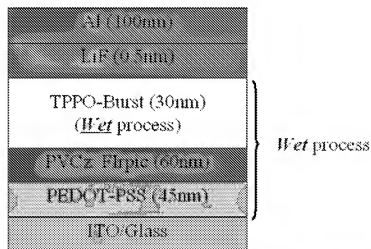


図 3.43 試作した青色発光全湿式有機 EL 素子の素子構造

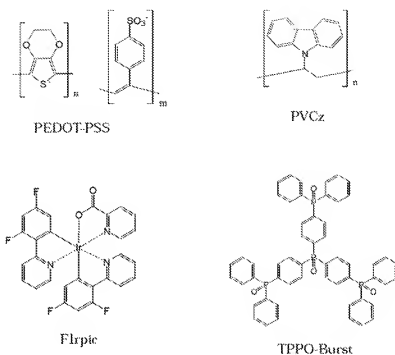


図 3.44 青色発光全湿式有機 EL 素子に使用した材料の化学構造

このようにして試作した青色発光全湿式有機 EL 素子の駆動電圧－輝度特性を図 3.45 に、電流密度－輝度、電流効率特性を図 3.46 に示す。まず、駆動電圧であるが、Flrpic のドーピング濃度が上昇するにつれて、発光開始電圧が低下し、高電圧領域では Flrpic のドーピング濃度が低い方が低電圧で高輝度を示すことが分かった。発光開始電圧の低下は Flrpic がバイポーラーキャリア輸送性を持ち[13]、発光層である PVCz : Flrpic 層のキャリア輸送性が上昇したために、ホール及び電子が効率よく発光層に注入されたことに起因するものと思われる。また、駆動電圧の上昇に伴い、発光材料のドーピング濃度が高いものほど駆動電圧が上昇する傾向が見られたことは、Flrpic がキャリアトラップ性があるために発光層のキャリア濃度の上昇に伴い、トラップサイトとなる Flrpic 濃度の高いもののほうが駆動電圧が上昇したものと考えられる。また、電流効率は、Flrpic のドーピング濃度が 20wt% の時が最も高く、22.5cd/A (外部量子効率 11%) であった。それぞれのドーピング濃度における最高発光効率とそのときの発光輝度、電流密度、駆動電圧をまとめたものを表 3.4 に示す。

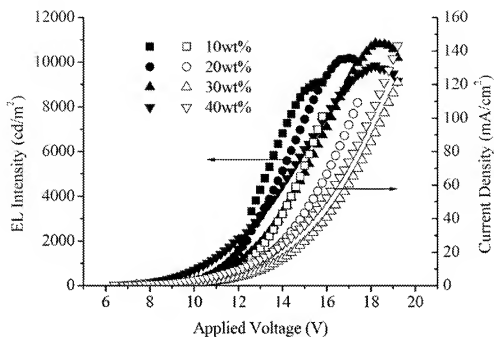


図 3.45 試作した青色発光有機 EL 素子の駆動電圧－輝度，電流密度特性

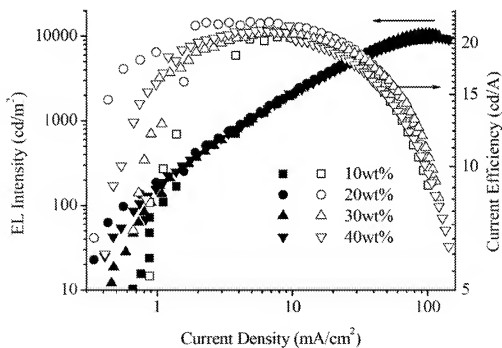


図 3.46 試作した青色発光有機 EL 素子の電流密度－輝度，電流効率特性

表 3.4 FIrpic の各ドーブ濃度における最高電流効率の比較

FIrpic concentration (wt% vs PVCz)	$\eta_{\max}$ (cd/A)	$L$ (cd/m <sup>2</sup> )	$J$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E$ (V)
10	20.7	1609	7.76	12.0
20	22.5	1514	6.72	12.0
30	21.2	1535	7.23	12.6
40	21.5	1274	5.92	11.0

試作したすべての素子は 471nm の発光ピークを持つ青色～水色の発光色を示した。代表例として、FIrpic を 20wt% ドープしたときの発光スペクトルを図 3.47 に示す。発光スペクトルは FIrpic の光励起による発光スペクトルと一致し、発光材料である FIrpic からの発光であることが確認された。

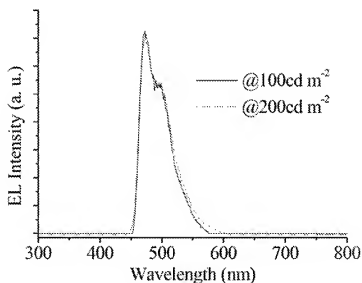


図 3.47 FIrpic ドープ濃度 20wt% の有機 EL 素子の発光スペクトル

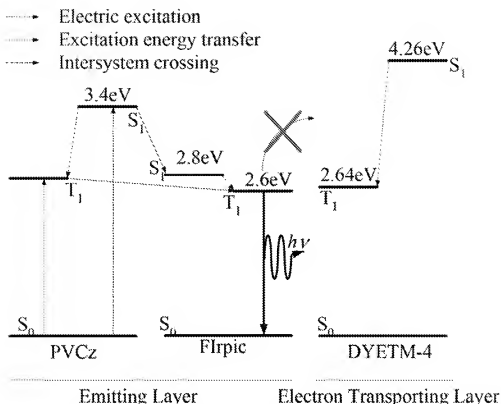


図 3.48 試作した有機 EL 素子における生成した励起エネルギーの移動模式図

また、試作した青色発光全湿式有機 EL 素子のエネルギーバンド図は前節の緑色発光素子と同じであり、電子輸送層である TPPO-Burst 層が高いホールブロック能を有している。さらに、図 3.48 に示す励起エネルギー移動模式図では、電子輸送層である TPPO-Burst およびホール注入層である PEDOT-PSS から注入された電子およびホールの再結合が発光層である PVCz 層で起こり、励起エネルギーが発光材料である Flrpic へと移動し、効率の良い青色発光を得ることが出来ることがわかる。また、発光層材料の一重項および三重項励起エネルギーギャップの方が、電子輸送層のこれらのエネルギーギャップよりも高いため、励起エネルギーの逆流（バックトランスファー）が起こりにくく、発光層への励起子閉じこめ効果があることがわかる。このため、発光材料のドーパ濃度を 20wt% としたとき、外部量子効率が 11%、内部量子効率に換算して 50% 以上という乾式法による青色発光有機 EL 素子と肩を並べるほどの、非常に高い効率を得ることが出来たものと思われる。

### 3.3.3. 全湿式作成方式による赤色発光有機 EL 素子の開発

緑色、青色の有機EL素子と素子構造はほぼ同じで、発光層にドーブする発光材料のみを変化させることによって、発光色を変えることができれば、光の三原色を簡単な素子構造で作製することが可能となる。このため、発光材料に赤色燐光発光材料であるビス(2-(2'-ベンゾ[4,5-a]チエニル)ピリジナト-N, C3')イリジウム(アセチルアセトネート)(Btp<sub>2</sub>Ir(acac))を用いた全湿式有機EL素子を試作した。また、発光層材料であるPVCzはエネルギーギャップが3.4eVもあり、非常に大きく、逆にBtp<sub>2</sub>Ir(acac)は2.3eV程度と非常に狭い光学エネルギーギャップを持つため、スムーズな励起エネルギー移動が行えないと考え、エネルギー移動材料としてAlq<sub>3</sub>を少量ドーブすることによって、発光色がどのように変化するかについて検討を行った。

まず、アルカリ性洗剤及びアセトン煮沸洗浄を行ったITOガラス基板上に、PEDOT-PSS水溶液からスピコート法にて3000回転/分、180秒の条件で45nmを製膜した。定温乾燥機にて105℃、1時間乾燥した後、さらにテトラヒドロフラン（THF）にPVCz 14g/L、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)をPVCzに対して5wt%，Alq<sub>3</sub>をPVCzに対して5、7.5、10wt%ドーブしと成るように溶解した溶液を用い、スピコート法にて5000回転/分、30秒の条件で60nm製膜し定温乾燥機にて85℃、1時間乾燥した。さらに、TPPO-Burstを16g/Lと成るようにイソプロピルアルコールに溶かした溶液を用い、スピコート法にて3000回転/分、30秒の条件で30nmと成るように製膜し、定温乾燥機にて95℃、1時間乾燥した。このようにして3層の積層構造とした有機薄膜を真空蒸着装置にセットし、5~8×10<sup>-6</sup>Paの圧力下でフッ化リチウム（LiF）を蒸着速度0.01~0.02nm/秒にて0.5nm、アルミニウム（Al）を蒸着速度0.01~0.02nm/秒にて100nm形成することによって、有機層のすべてを湿式法にて作成した有機EL素子を試作した。

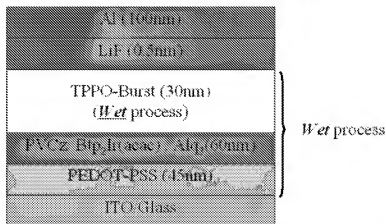


図 3.49 試作した赤色発光全湿式有機 EL 素子の素子構造



試作した赤色発光全湿式有機 EL 素子の素子構造を図 3.49 に示す。また、使用した有機半導体材料の化学構造を図 3.50 に示す。

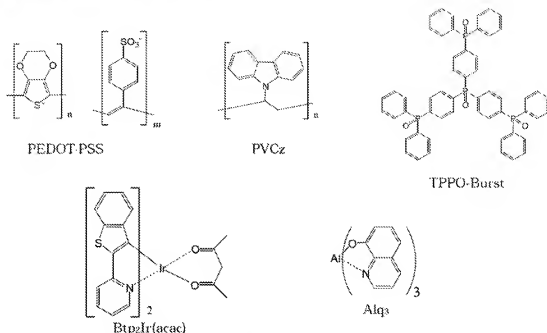


図 3.50 赤色発光全湿式有機 EL 素子に使用した材料の化学構造

このようにして試作した素子の発光スペクトルを図 3.51 に示す。なお、図中の差込図は 400nm～600nm の発光スペクトルを拡大したものである。Alq<sub>3</sub> のドーピング濃度が増加するにつれ、Alq<sub>3</sub> からと思われる 500nm 付近をピークとする発光が増加し、発光色が赤色から橙色へと変化することがわかった。これは、Alq<sub>3</sub> 濃度の増加に伴い、赤色発光しているときには Alq<sub>3</sub> から Btp<sub>2</sub>Ir(acac) へとすべての励起エネルギーが移動していたものの、Alq<sub>3</sub> 濃度の増加に伴い、Alq<sub>3</sub> から Btp<sub>2</sub>Ir(acac) への励起エネルギー移動が過剰となり、Btp<sub>2</sub>Ir(acac) へ励起エネルギーを渡すことが出来なかった Alq<sub>3</sub> からの発光が観測されたために起こったものであると考えられる。

試作した素子の Btp<sub>2</sub>Ir(acac) : Alq<sub>3</sub> 濃度比が 1 : 1 および 1 : 2 のときの電流密度－輝度、電流効率特性を図 3.52 に示す。材料濃度比が 1 : 2 の方が若干の輝度および電流効率の上昇が見られるが、これは、Alq<sub>3</sub> からの緑色発光が増加することにより発光効率が上昇したものと考えられ、赤色発光自体は殆ど変わっていないものと考えられる。このような結果から、この素子構造における赤色での発光効率の最高値は 3.2cd/A 程度（外部量子効率：約 3%）となるものと思われる。

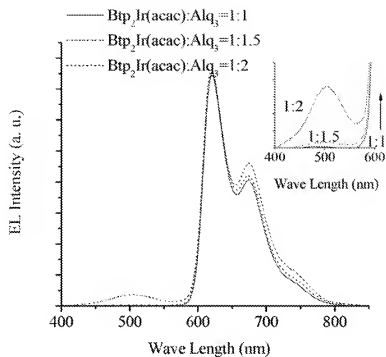


図 3.51 試作した赤色発光有機 EL 素子の発光スペクトル

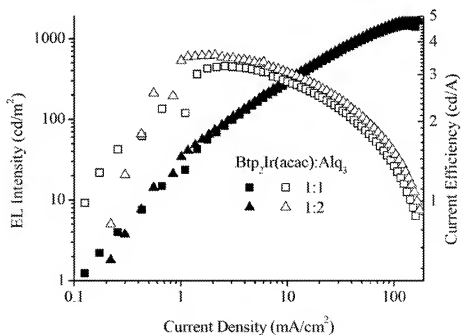


図 3.52 試作した赤色発光有機 EL 素子の電流密度－輝度，電流効率特性

発光層中で生成した励起エネルギーの移動模式図を図 3.53 に示す。発光層のPVCzから順次、励起エネルギーがAlq<sub>3</sub>、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)へと移動していき、最終的にBtp<sub>2</sub>Ir(acac)からの赤色発光として外部に観測される。今回、Alq<sub>3</sub>濃度の上昇に伴い、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)の励起状態分子が数的に飽和してしまい、Alq<sub>3</sub>の励起エネルギーを受け取ることが出来ず、点線で示した遷移が起こったために緑色発光成分が観測されたものと思われる。

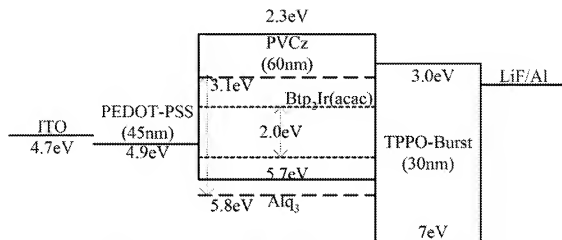


図 3.53 試作した赤色発光有機 EL 素子のエネルギーダイアグラム図

また、緑色および青色では外部量子効率が共に 11%程度まで改善されたが、外部量子効率で約 3%程度しか得られなかったかについては、以下の原因が考えられる。素子のエネルギーダイアグラムは図 3.53 に示すとおり、正極および陰極から注入されたホール並びに電子がスムーズに発光層へと移動できるようなエネルギー準位を持つ材料を使用していることがわかる。しかしながら、励起エネルギーの移動過程を考えると、図 3.54 のようになる。Alq<sub>3</sub>のT<sub>1</sub>レベルが低く、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)と同程度若しくはそれよりも低かったために、生成した励起エネルギーの約 4 分の 3 を Alq<sub>3</sub>からの熱失活により失い、約 4 分の 1 程度のみがBtp<sub>2</sub>Ir(acac)に移動し、発光として取出されたために、緑色および青色に比べ約 4 分の 1 の 3%程度の外部量子効率になったものと推測される。今後、適切なS<sub>1</sub>およびT<sub>1</sub>のエネルギーギャップを持つエネルギー移動材料を選定することによって、発光効率の改善が行えるものと考えられる。

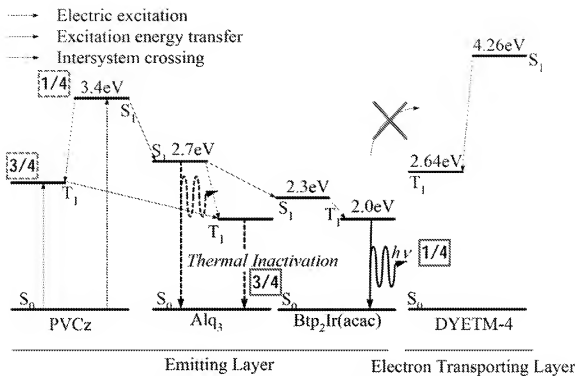


図 3.54 試作した有機 EL 素子における生成した励起エネルギーの移動模式図

### 3.4. まとめ

本研究を通じて、以下の通り、ユニポーラー性電子輸送基本骨格としてホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料が有望であることを見出した。またさらに、ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料をアルコール系溶媒に溶解した材料を用いることによって、以下のように高い発光効率を持つ全湿式有機 EL 素子の実現が可能であることを見出した。

- (1) 複素五員環化合物として Si, Ge, P, P=O を比較し、ユニポーラー性電子輸送性基本骨格としてホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料が有望であることを見出した。
- (2) ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料として、TBPO, a-TNPO, DPPO-BP, TPPO-Burst, TDPPOB, TPPO-Trimer を見出した。このうち、TPPO-Burst においてエネルギーギャップ 4.26eV, イオン化ポテンシャル 7eV, 電子親和力 3.0eV と有機 EL 用電子輸送材料として必要な高いイオン化ポテンシャルと広いエネルギーギャップを持つことが分かった。
- (3) ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料 TPPO-Burst を用いた緑色, 青色, 赤色発光の全湿式有機 EL 素子を試作し, それぞれ最高電流効率が, 緑色で 41.7cd/A (外部量子効率 11.6%), 青色で 22.5cd/A (外部量子効率 11%), 赤色で 3.2cd/A (3%) と全湿式有機 EL 素子として高い発光効率を達成した。また, 緑色及び青色では内部量子効率に換算して 50%を超える, 全湿式有機 EL 素子としては非常に高い発光効率を達成した。
- (4) アルコールに可溶なホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料 TPPO-Burst を電子輸送層として発光層上に湿式で製膜した場合, 溶媒として比較的沸点の高いエタノールやイソプロピルアルコールを用いることによって, 有機 EL 素子として十分な平滑な薄膜を得ることができることがわかった。

### 3.5. 今後の研究課題と展望

ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料を用いて、全湿式有機 EL 素子の高効率化が可能であることが判明した。今後、ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料を用いた全湿式有機 EL 素子の実用化を目指すため、長寿命化を目指すと共に、更なる高効率化を目指した開発を実施する。

### 3.6. 参考文献

- [1] S. Tabatake, S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, M. Uchida, T. Nakano and K. Furukawa: Jpn. J. Appl. Phys. 41, 6582 (2002)
- [2] F. A. コットン, G. ウィルキンソン, P. L. ガウス: “基礎無機化学” 培風館 336 (1991)
- [3] R. L. Loufy and Y. C. Cheng: J. Chem. Phys. 73, 2902 (1980)
- [4] A. B. Padmaperuma L. S. Sapocak and P. E. Burrows: Chem. Mater. 18, 2389 (2006)
- [5] P. E. Burrows, A. B. Padmaperuma and L. S. Sapochak: Appl. Phys. Lett. 88, 183503 (2006)
- [6] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Bums and A. B. Holmes: Nature 347, 539 (1990)
- [7] D. Braun and A. J. Heeger: Appl. Phys. Lett. 58, 1982 (1991)
- [8] K. Book, H. Bassler, A. Elschner and S. Kirchmeyer: Organic Electronics 4, 227 (2003)
- [9] Y. Hino, M. Yamazaki, H. Kajii and Y. Ohmori: Jpn. J. Appl. Phys. 43, 2315 (2004)
- [10] W. M. Parameswar, K. Iyer, X. Gong, B. Liu, D. Moses, G. C. Bazan and A. J. Heeger: Adv. Mater. 17, 274 (2005)
- [11] T. W. Kwon, M. M. Alam and S. A. Jenekhe: Chem. Mater. 16, 4657 (2004)
- [12] M. J. Yang and T. Tsutsui: Jpn. J. Appl. Phys. 39, L828 (2000)
- [13] N. Matsue, Y. Suzuki and H. Naito: Jpn. J. Appl. Phys. 44, 3691 (2005)

## 4. まとめ

### 4.1. ジアミン誘導体系のキャリアキャリア移動度評価と高ホール移動度材料の開発

ジアミン誘導体系における分子形状とキャリア移動度の相関関係について以下のような知見を得ることが出来た。また、高ホール移動度を与える分子設計指針及び高いホール移動度を示すジアミン誘導体系キャリア輸送材料の開発に成功した。

- (1) ジアミン誘導体系キャリア輸送材料として、基本骨格及び電子供与基の回転自由度を変化させた4つのモデル分子、TPD, CBP, 2C1DAF, 2C1CBzFのキャリア移動度を比較し、2C1CBzFが最も高いキャリア移動度を持つことがわかった。これは、マーカス理論に基づく理論的解析により検討された、中性分子とラジカルカチオンとの間でのエネルギー差が小さい分子形状が高いキャリア移動度を与えるとの結果と一致した。
- (2) アモルファス有機半導体薄膜中のホッピングサイト間距離を制御するため、3つのモデル分子、2C1CBzF, 2C4CBzF, 2C6CBzFのキャリア移動度を比較し、ホッピングサイト間が最も近いと予測される2C1CBzFが高いキャリア移動度を持つことがわかった。
- (3) Disorder modelによるキャリア移動度解析を行い、中心骨格が同一の場合、電子供与基がジフェニルアミノ基ではなく、よりリジットなカルバゾール基としたほうが、また、電子供与基をカルバゾール基としたときには、中心骨格はジフェニル基としたほうが高いキャリア移動度及び $\mu_h$ を得ることができるとわかった。
- (4) 高ホール移動度を与える分子設計を行う上で、下記のような分子設計指針を得ることができた。
  - ① ラジカルアニオン形成時のエネルギー緩和を小さくするため、リジットな基本骨格(フルオレン基等)及びリジットな電子供与基(カルバゾール基等)を導入し、分子内回転自由度の制限する
  - ② 薄膜形成時の分子間距離を短くするため、より短い側鎖の導入や隣り合う分子同士の $\pi$ 電子共役系を近づける
- (5) 電界強度 $E=1.6 \times 10^5 \text{Vcm}^{-1}$ の時、 $m=3.1 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ と高ホール移動度材料である2C1CBzFを見出した。



#### 4.2. ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料の開発と有機電界発光素子への応用

ユニポーラー性電子輸送基本骨格としてホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料が有望であることを見出し、またさらに、ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料をアルコール系溶媒に溶解した材料を用いることによって、以下のように高い発光効率を持つ全湿式有機 EL 素子の実現が可能であることを見出した。

- (1) 複素五員環化合物として Si, Ge, P, P=O を比較し、ユニポーラー性電子輸送性基本骨格としてホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料が有望であることを見出した。
- (2) ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料として、TBPO, a-INPO, DPPO-BP, TPPO-Burst, TDPPOB, TPPO-Trimer を見出した。このうち、TPPO-Burst においてエネルギーギャップ 4.26eV, イオン化ポテンシャル 7eV, 電子親和力 3.0eV と有機 EL 用電子輸送材料として必要な高いイオン化ポテンシャルと広いエネルギーギャップを持つことが分かった。
- (3) ホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料 TPPO-Burst を用いた緑色、青色、赤色発光の全湿式有機 EL 素子を試作し、それぞれ最高電流効率、緑色で 41.7cd/A (外部量子効率 11.6%), 青色で 22.5cd/A (外部量子効率 11%), 赤色で 3.2cd/A (3%) と全湿式有機 EL 素子として高い発光効率を達成した。また、緑色及び青色では内部量子効率に換算して 50%を超える、全湿式有機 EL 素子としては非常に高い発光効率を達成した。
- (4) アルコールに可溶なホスフィンオキシド誘導体系キャリア輸送材料 TPPO-Burst を電子輸送層として発光層上に湿式で製膜した場合、溶媒として比較的沸点の高いエタノールやイソプロピルアルコールを用いることによって、有機 EL 素子として十分な平滑な薄膜を得ることができることがわかった。

## 5. 謝辞

本研究を推進するに当たり、ご指導、ご鞭撻頂いた佐賀大学理工学部教授永野正光博士、佐賀大学理工学部教授大石祐司博士、佐賀大学理工学部助教授矢田光徳博士並びに佐賀大学理工学部助教授江良正直博士に感謝申し上げます。また、本研究において共同研究をしていただいた大電株式会社研究開発部山下敬一郎氏、納戸光治博士、林田剛氏、内田真紀夫氏、佐賀大学理工学部江良研究室諸氏、実験補助をしていただいた九電産業株式会社御木央子氏、株式会社アイテック宮崎勇氏、田中裕剛氏に感謝申し上げます。

また、末筆ながら、本研究推進にあたり多大なるご理解とご協力頂いた九州電力株式会社総合研究所諸氏に感謝申し上げます。